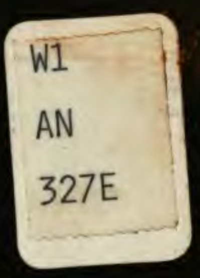

W1
AN
327E

UC-NRLF
B 3 729 852


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

302 - 3

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie

ANNALES

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS :

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,
Ancien Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris

NEUVIÈME ANNÉE — TOME NEUVIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1904

ERRATA

Dans l'article intitulé : *Dosage de la glycérine dans le vin*, par MM. Guglielmetti et Coppetti, qui a paru dans le numéro des *Annales* de janvier 1904, p. 11, lire, à la deuxième ligne : *5 gr. de sable sec lavé*, au lieu de : *10 gr. de sable sec lavé*. A la dixième ligne, lire : *et l'on rassemble le liquide*, au lieu de : *et l'on rassemble le résidu*.

Dans l'article intitulé : *Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé*, à la page 51, 30e ligne, lire : *40 p. 100 d'acétone*, au lieu de : *4 pour 100 d'acétone*..

Dans l'article intitulé : *Dosage de l'alcool dans les solutions très diluées*, qui a paru dans le numéro du 15 juillet 1904, page 259, à la 7e ligne du 4e paragraphe, au lieu de : *Mais il ne s'explique pas l'influence*..., lire : *Mais il ne s'explique pas sur l'influence*...

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1904.

TRAVAUX ORIGINAUX

Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse; séparation du nickel et du zinc,

Par MM. Hollard et Bertiaux.

Les métaux dont les tensions de polarisation sont supérieures à celle de l'hydrogène (Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb) ne peuvent être pratiquement séparés successivement par accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes, bien que la théorie indique que chaque métal doive se déposer à partir d'une tension électrique, dite *tension de polarisation*, qui lui est propre.

Cette contradiction entre la théorie et la pratique n'est qu'apparente. Elle tient à ce que le bain est très résistant et que, par suite, le courant qui le traverse, pour la tension électrique employée, est très faible. Ce courant, qui précipite l'un des métaux à la cathode, y précipite aussi l'hydrogène du bain ; ce qui fait qu'une fraction seulement du courant est utilisée pour le dépôt du métal, fraction beaucoup trop faible pour déterminer la séparation complète, surtout vers la fin de l'électrolyse, alors que la concentration de ce métal dans le bain devient très faible.

Le bain doit sa grande résistance surtout aux dégagements d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode.

En supprimant l'un et l'autre de ces gaz, nous avons obtenu, pour la même tension électrique, un courant beaucoup plus intense, et nous avons pu réaliser du même coup les séparations de métaux.

La suppression de l'hydrogène à la cathode nous a déjà permis (1), par l'emploi d'une cathode en étain ou en cadmium, de séparer des métaux comme le zinc et le cadmium.

La suppression de l'oxygène à l'anode, par l'emploi d'une anode *soluble*, nous a également permis (2) de séparer des métaux comme le nickel et le zinc. Dans cet exemple, l'anode, en zinc amalgamé, plongeait dans une solution de sulfate de

(1) Voir Hollard, *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 202.
(2) Voir Hollard, *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 324 et 373.

magnésie, séparée par un diaphragme de la solution de nickel et de zinc où plongeait la cathode en platine.

Malheureusement, avec cette dernière méthode, une fois le nickel retiré, on ne peut pas doser le zinc, qui reste dans le bain, confondu qu'il est avec le sulfate de zinc provenant de la dissolution de l'anode.

La méthode que nous décrivons ici ne présente pas cet inconvénient :

Nous n'employons plus d'anode soluble, mais une anode, ainsi qu'une cathode en platine (1). Ici, le dégagement d'oxygène est empêché par l'introduction dans le bain d'acide sulfureux, qui s'oxyde aux dépens de cet oxygène. L'emploi de l'acide sulfureux s'était imposé à nous, depuis longtemps déjà, mais ne nous avait pas réussi. Il faut, en effet, satisfaire à des conditions multiples pour que l'acide sulfureux n'ait pas d'inconvénients. Il est nécessaire d'éviter un excès de cet acide, qui augmente la résistance du bain, au lieu de la diminuer; il faut opérer à une température qui ne soit jamais inférieure à 90 degrés. Il faut, en un mot, réaliser un certain nombre de conditions déterminées, qui sont les suivantes :

Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates, sont additionnés de 10 gr. de sulfate d'ammoniaque, de 5 gr. de sulfate de magnésie, de 5 cc. d'une solution saturée de SO^2, enfin d'ammoniaque (densité : 0,924) en excès de 25 cc.; on étend à 300 cc., et l'on électrolyse à la température de 90 degrés environ (2), avec un courant de 0 ampère 1 ; au bout de 4 heures au maximum, pour des quantités de nickel qui ne dépassent pas 0 gr. 25, une prise de la liqueur du bain de 1 à 2 cc. ne doit plus se colorer en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui indiquerait la présence du nickel ; on laisse encore pendant une heure à l'électrolyse, puis on retire la cathode.

Voici quelques résultats obtenus de cette manière :

Quantités pesées.		Nickel déposé.	Quantités pesées.		Nickel déposé.
	gr.	gr.		gr.	gr.
Ni...	0,2500	0,2508	Ni...	0,2500	0,2501
Zn...	0,05		Zn...	1	
Ni...	0,2500	0,2494	Ni...	0,1000	0,0969
Zn...	0,1		Zn...	0,1	
Ni...	0,2500	0,2517	Ni...	0,1000	0,0963
Zn...	0,25		Zn...	0,5	
Ni...	0,2500	0,2503	Ni...	0,1000	0,0973
Zn...	0,5		Zn...	1	

(1) C'est notre appareil à cathode en toile de platine.

(2) Il importe de ne jamais laisser la température tomber au-dessous de cette valeur.

Séparation du zinc, du fer et de l'aluminium, par électrolyse,

Par MM. Hollard et Bertiaux.

La méthode suivante est une modification très heureuse de la méthode que nous avons décrite ici-même (*Annales de chimie analytique*, 1903, p. 327) et dont l'application présentait quelques difficultés. De plus, la méthode ainsi modifiée est applicable lorsqu'on se trouve en présence de l'aluminium.

Le zinc, le fer et l'aluminium, à l'état de sulfates en solution dans l'eau légèrement sulfurique, sont additionnés d'un grand excès de solution d'acide sulfureux ; ce réducteur est destiné à faire passer le fer à l'état de sulfate ferreux. On chauffe, et, lorsque le liquide est décoloré, on continue à chauffer, pour chasser l'excès d'acide sulfureux. On ajoute alors dans le liquide très chaud du carbonate de soude jusqu'à formation de précipité abondant, puis une solution d'acide sulfureux, jusqu'à redissolution de celui-ci, enfin un mélange de 30 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 20 p. 100 et de 50 cc. de soude à 15° B. Le fer passe ainsi à l'état de ferrocyanure ; on étend à 300 cc., et l'on électrolyse à froid avec un courant de 0,4 ampère sur notre cathode recouverte préalablement de cuivre. Le zinc déposé contient 1 à 2 milligr. de fer, qu'on peut doser au moyen du permanganate de potasse.

La présence de l'aluminium ne gêne pas, pourvu qu'il n'y en ait pas plus de 0 gr. 5.

Quantités pesées		Zinc trouvé (défalcation faite du fer entraîné)
Zn.	0 gr. 2500	0 gr. 2516
Fe.	0 gr. 1	0 gr. 0011 de Fe
Zn.	0 gr 2500	0 gr. 2517
Fe.	0 gr. 2	et 0 gr. 0010 de Fe
Zn.	0 gr 2500	0 gr. 2514
Fe.	0 gr. 1	et 0 gr. 0026 de Fe
Zn.	0 gr. 2500	0 gr. 2513
Fe.	0 gr. 2	0 gr. 0014 de Fe

Quantités pesées		Zinc trouvé (défalcation faite du fer entraîné)
Zn.	0 gr. 2500	0 gr. 2541
Fe.	0 gr. 2	et 0 gr. 0016 de Fe
Al.	0 gr. 5	
Zn.	0 gr. 2500	0 gr. 2531
Fe.	0 gr. 2	et 0 gr. 0011 de Fe
Al.	0 gr. 5	

Dosage de l'azote nitrique,

Par M. Débourdeaux.

Le dosage volumétrique de l'azote nitrique de Pelouze (*Annales de chimie et de physique*, t. XX, p. 129) est fondé, comme on le sait, sur la détermination de l'oxydation du chlorure ferreux,

produite par l'acide azotique. Ce dosage présente de nombreux inconvénients, dont les principaux sont l'emploi d'une solution oxydable à l'air, la présence de l'acide chlorhydrique et la production de bioxyde d'azote.

Le bioxyde d'azote, en effet, s'oxyde au contact de l'air, en donnant du peroxyde d'azote. Ce corps reforme avec l'eau de l'acide azoteux et de l'acide azotique, lesquels, en réagissant sur le corps oxydable, faussent les résultats. Aussi, pour éviter ces erreurs, Frésenius a indiqué d'opérer en milieu carbonique.

L'acide chlorhydrique rend minutieux et inexacts les titrages en réagissant sur les oxydants employés avec production de chlore. Certains auteurs, entre autres M. Bailhache, ont cherché à éviter cette cause d'erreur en opérant en milieu sulfurique (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, tome II, 1889, page 9).

Les nombreuses causes d'erreur déjà signalées, les difficultés pratiques des modes opératoires proposés m'ont amené à étudier les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir un dosage exact de l'azote nitrique par le sulfate ferreux et à chercher une autre méthode de dosage volumétrique des nitrates.

Le nouveau procédé que je propose présente, sur les précédents, les trois avantages suivants : 1° on emploie une liqueur peu altérable au contact de l'air ; 2° on reste en milieu sulfurique, et les titrages sont très faciles ; 3° on évite l'emploi du courant d'acide carbonique, qui complique les opérations en supprimant la production du gaz oxydable, le bioxyde d'azote.

Le principe de ce procédé repose sur l'action qu'exerce l'acide nitrique sur une solution titrée d'acide oxalique, d'après l'équation :

$$4C^2O^4H^2, 2H^2O + 2AzO^3K + SO^4H^2 = 13H^2O + SO^4K^2 + 8CO^2 + Az^2O$$

La proportion d'acide oxalique qui est détruite est déterminée par un dosage à l'aide du permanganate de potasse, mais l'acide azotique, dans les conditions de dilution où l'on se trouve placé dans le dosage des nitrates, ne réagirait pas sur l'acide oxalique. Pour déterminer l'oxydation de ce dernier, j'ai utilisé l'action des sels de manganèse signalée par mon maître, M. Villiers, dans un travail intitulé : *Sur un procédé d'oxydation et de chloruration* (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 676), en même temps que M. Bertrand a constaté la présence du manganèse dans les ferments oxydants (*Sur le pouvoir oxydant des sels manganeux et sur la constitution chimique de la laccase. — Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVII, p. 713).

Dans le présent travail, je me propose d'indiquer les conditions

dans lesquelles il faut se placer pour obtenir un dosage exact de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du manganèse et par le sulfate ferreux. J'indiquerai également un troisième procédé de dosage par l'acide oxalique en présence du vanadium, lequel, vu les difficultés du mode opératoire, n'offre pas d'avantages sur les deux précédents et repose sur l'équation suivante :

$$3C^2O^4H^2,2H^2O + 2AzO^3K + SO^4H^2 = 10H^2O + SO^4K^2 + 6CO^2 + 2AzO$$

Dosage de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du manganèse.

Pour obtenir un dosage exact de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du manganèse, il faut tenir compte des faits suivants, que j'ai constatés dans l'étude de cette réaction :

1° L'acide oxalique n'est pas détruit à l'ébullition par une solution renfermant moins de 20 cc. de SO^4H^2 p. 100 ;

2° L'acide azotique, dans ces conditions de dilution, réagit à peine sur une solution d'acide oxalique, mais l'oxydation peut être régularisée et rendue rapide par l'addition de sulfate de manganèse ;

3° En présence de manganèse, avec une liqueur renfermant plus de 20 cc. de SO^4H^2 p. 100, l'acide oxalique est oxydé par l'acide azotique avec production de bioxyde d'azote, tandis que, au-dessous de cette teneur en SO^4H^2, l'oxydation se fait avec production de protoxyde d'azote ;

4° Les teneurs en sulfate de manganèse et en SO^4H^2 sont importantes pour cette dernière réaction, et les conditions les plus favorables sont comprises entre 4 et 6 gr. de sulfate de manganèse et 11 à 14 cc. de SO^4H^2 concentré pour 100 cc. du volume total sur lequel on opère ;

5° La réaction se produit à 94 degrés environ, et cette température ne doit être atteinte que lentement ; on obtient d'excellents résultats, soit en chauffant à feu nu progressivement, si le volume est assez considérable (150 à 200 cc.), soit, si l'on opère sur un petit volume (50 cc. par exemple), en plongeant les ballons dans un bain-marie couvert et renfermant de l'eau froide, qu'on porte à l'ébullition ;

6° Le ballon doit être relié à un réfrigérant ascendant, pour éviter les pertes d'acide azotique et la concentration.

Voici le mode opératoire que je préconise :

On introduit dans un ballon 0 gr. 50 du nitrate à essayer, puis, avec une pipette, 50 cc. de la solution suivante :

Acide oxalique......................	35 à 40 gr.
Sulfate de manganèse cristallisé.........	50 gr.
Acide sulfurique concentré pur à 66° B.	120 cc.
Eau q. s. pour compléter.............	1.000 cc.

On adapte ce ballon à un réfrigérant ascendant, et on le fait plonger dans un bain-marie couvert contenant de l'eau froide ; on porte ensuite à l'ébullition ; lorsque l'ébullition du bain-marie est atteinte, tout dégagement gazeux ayant cessé dans le ballon, la réaction est terminée.

On peut également chauffer directement le ballon avec un bec Bunsen, de façon à porter lentement le ballon à la température de la réaction (94 degrés), mais il faut que cette température ne soit atteinte qu'au bout d'une demi-heure au moins ; lorsque le dégagement gazeux a cessé et que l'ébullition est atteinte, la réaction est terminée.

Pour faciliter le chauffage direct avec un bec Bunsen et éviter des pertes, il suffit de porter le volume à 150 ou 200 cc. avec la solution suivante :

Sulfate de manganèse cristallisé................	50 gr.
Acide sulfurique concentré pur à 66° B...........	120 cc.
Eau q. s. pour compléter.......................	1.000 cc.

Comme dans le cas précédent, le dégagement gazeux ne doit pas se produire avant une demi-heure au moins de chauffe.

Dans le cas où le nitrate à essayer serait dissous dans un certain volume d'eau, il faudrait, pour maintenir constantes les teneurs en sulfate de manganèse et en acide sulfurique, ajouter à la liqueur un volume égal de la solution :

Sulfate de manganèse cristallisé....	100 gr.
Acide sulfurique concentré........	240 cc.
Eau q. s. pour compléter..........	1.000 cc.

Ayant titré la solution oxalique à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, on titre à l'aide de la même solution l'acide oxalique restant après l'opération. De la différence des deux titrages on déduit l'acide oxalique détruit et, par suite, la quantité d'acide nitrique mis en réaction.

La solution de permanganate de potasse à employer est faite à la dose d'environ 20 gr. par litre. On titre cette solution au moyen de l'acide oxalique pur.

J'ai vérifié cette méthode en opérant sur des doses de nitrate de potasse variant de 0 gr. 058 à 0 gr. 558, et j'ai constaté qu'elle donne des résultats exacts. L'erreur est de moins de 1/200 et,

par suite, moindre que les erreurs qui se produisent avec les procédés connus ; de plus, l'opération est rapide ; elle peut être terminée en une heure ou une heure et demie et ne nécessite aucun appareil.

Si l'on a beaucoup de dosages d'azote nitrique à effectuer, on peut monter les réfrigérants en série.

Causes d'erreur et influence de l'addition de quelques sels étrangers.

Ainsi qu'on l'a vu, la teneur en sulfate de manganèse ne peut varier de plus de 1/5, et celle de l'acide sulfurique de plus de 1/10 ; on ne doit donc pas ajouter une quantité d'eau supérieure au 1/10 du volume total sur lequel on opère, sans risquer de compromettre le dosage ; d'ailleurs, en opérant comme je l'ai indiqué, toute erreur de ce chef n'est pas à craindre.

Ainsi qu'on l'a également observé, la question de chauffe est importante ; on a des pertes, si la température de la réaction est atteinte trop rapidement et si, par suite, la réaction est trop rapide. De pareilles pertes s'observent notamment lorsqu'on opère sur un petit volume et qu'on fait plonger les ballons dans l'eau bouillante du bain-marie.

La suppression du réfrigérant peut amener des pertes d'acide azotique et, par concentration, peut amener la destruction de l'acide oxalique par l'acide sulfurique.

Action du sulfate de potasse. — L'addition de sulfate de potasse peut avoir deux influences : 1° par l'accroissement du poids des sels, augmenter la concentration ; 2° par la formation de bisulfate de potasse, diminuer la proportion d'acide libre. Le bisulfate de potasse, dans cette réaction, n'agit pas comme l'acide sulfurique libre ; en effet, si l'on ajoute à la liqueur avec laquelle on obtient des résultats théoriques une proportion de sulfate de potasse telle que la totalité de l'acide sulfurique soit employée à la formation de bisulfate, les résultats sont beaucoup trop faibles (1.631 au lieu de 13.861). Cependant des additions de 3, 4, 5 gr. de sulfate de potasse pour 100 cc. du volume sur lequel on opère sont sensiblement sans effet sur la réaction.

Action des sels ammoniacaux. — Dans les proportions où les sels ammoniacaux accompagnent les nitrates dans les engrais artificiels (1 : 2 — 1 : 1 — 2 : 1), la présence de ceux-ci est sensiblement sans influence sur le dosage ; cependant, lorsque le sulfate d'ammoniaque est en grande proportion, on observe une perte dont il n'y a pas lieu de tenir compte dans les dosages commer-

ciaux ; en effet, tous les autres procédés volumétriques connus de dosage de l'azote nitrique donnent, dans ces conditions, des erreurs encore plus importantes.

Action des chlorures. — La présence de petites quantités de chlorures correspondant à celle qui existe dans les nitrates commerciaux sont sans influence sur la réaction. Au contraire, avec de fortes proportions de chlorures, bien qu'il se produise des vapeurs nitreuses, on trouve des taux d'azote trop élevés. La concentration plus grande, due à l'addition du chlorure, et le remplacement d'une partie de SO^4H^2 libre par HCl favorisent la destruction de l'acide oxalique par SO^4H^2 et expliquent les proportions d'azote trouvées.

On fera donc le dosage comme à l'ordinaire s'il y a peu de chlorure (0 gr. 25 à 0 gr. 50 pour 100 cc. de liqueur); s'il y en a davantage, on évite cette cause d'erreur en éliminant le chlore, soit par le sulfate d'argent, si la proportion n'est pas très considérable, soit, dans le cas contraire, par l'oxyde d'argent précipité et lavé, et, après filtration, on neutralise, dans ce dernier cas, par SO^4H^2. On fait ensuite le dosage comme à l'ordinaire, en opérant, de préférence, sur un assez grand volume, de façon que le titre d'acide libre ne subisse pas trop de variation.

(*A suivre.*)

Analyse des apprêts et des encollages,

Par M. L. Pierre,
Docteur de l'Université de Nancy,
Chimiste à la station agronomique de Lorraine.

L'analyse des apprêts et des encollages est assez longue et délicate, du moins dans certains cas, par suite de la complexité des mélanges employés à leur préparation.

La méthode que nous indiquons présente l'avantage d'être assez générale et de ne nécessiter que trois ou quatre prises d'essai, même pour un mélange complexe.

Nous supposerons le cas d'un apprêt contenant les substances suivantes : graisse, savon, glycérine, gélatine, amidon, dextrine, glucose, chlorure de magnésium, sulfate de magnésie, chlorure de zinc, sulfate de zinc, kaolin, talc, carbonate de chaux.

On pèse 30 gr. de substance dans un bécherglass taré ; on sèche à l'étuve, et l'on épuise avec l'éther de pétrole. Etant donnée la consistance de ces produits, il est préférable de procéder à l'épuisement dans le vase même où l'on a fait la pesée; on malaxe

fréquemment, et l'on décante chaque fois la solution éthérée sur un filtre sans plis. L'épuisement au Soxhlet ne convient pas dans ce cas, par suite du manque de pénétration du solvant dans la masse de l'échantillon.

Le filtratum recueilli contient la matière grasse libre; on le recueille dans une capsule tarée, et on l'évapore à basse température, puis on pèse; sur une petite fraction de la graisse obtenue, on détermine le point de fusion au moyen du tube effilé; avec ce qui reste, on procède à la détermination de l'indice de saponification; on note, d'autre part, l'aspect, l'odeur et la consistance de la matière grasse. L'ensemble des indications précédentes suffit le plus souvent pour en identifier la nature.

Le résidu de l'extraction à l'éther est épuisé avec l'alcool à 95° bouillant; on décante chaque fois sur le même filtre qu'on a employé pour l'opération précédente.

Le filtratum alcoolique contient : le savon, le glucose, la glycérine, le chlorure de magnésium et le chlorure de zinc; on évapore, afin de chasser l'alcool, sans s'inquiéter de la précipitation des chlorures métalliques, puis on redissout le tout dans l'eau bouillante, et l'on transvase dans une boule à décantation; on précipite les acides gras du savon avec un léger excès d'HCl, et l'on ajoute de l'éther pour les dissoudre et les rassembler; on décante la couche aqueuse sous-jacente, et on lave à l'eau la solution éthérée, qu'on recueille finalement dans une capsule tarée; on évapore, et l'on pèse les acides gras; pour en identifier l'origine, on détermine le point de fusion et l'indice de saponification.

On a réuni, d'autre part, la solution aqueuse et les lavages provenant de la séparation des acides gras; on en complète le volume à 250 cc.

Sur 50 cc., on sépare la magnésie et on la pèse à l'état de pyrophosphate par le procédé classsique; sur une autre prise de 50 cc., on sépare le zinc à l'état de sulfure, qu'on transforme ensuite en carbonate.

On constate la présence de la glycérine dans l'échantillon par l'aspect sirupeux de la solution alcoolique après son évaporation; pour la doser, on prélève 100 cc. de la solution aqueuse; on élimine les acides gras à l'état de savon de plomb, en ajoutant de l'acétate de plomb; on filtre, et l'on se débarrasse de l'excès de précipitant par l'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau; on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse; on reprend le résidu par l'alcool éthéré (2 parties d'alcool et 1 partie d'éther), et l'on filtre; le filtratum éthéré est évaporé à une

température inférieure à 70 degrés, puis abandonné dans le vide sec pendant 24 heures ; on pèse le résidu obtenu ; on chasse la glycérine par un chauffage vers 150 degrés ; on pèse le résidu, qu'on déduit du poids de glycérine brute.

Avec les 50 cc. de liquide qui restent, on dose le glucose par pesée au moyen de la liqueur de Fehling.

Le résidu de l'extraction à l'acool contient la dextrine, l'amidon, les sulfates de magnésie et de zinc, le talc, le kaolin et le carbonate de chaux. Par un épuisement à l'eau froide, on dissout la dextrine et les sulfates (1). Le liquide filtré est saccharifié avec 20 pour 100 d'HCl au bain-marie bouillant pendant 3 heures ; on dose le glucose obtenu, ce qui permet de calculer la dextrine. Le magnésium et le zinc sont séparés comme précédemment.

Pour déterminer l'amidon, on saccharifie le résidu de l'épuisement précédent comme on l'a fait pour la dextrine, et l'on dose le glucose formé. Dans le liquide provenant de cette saccharification, on précipite la chaux à l'état d'oxalate, et on l'évalue en CO^3Ca.

Il reste donc le kaolin et le talc ; on les détermine plus correctement sur les cendres provenant du dosage de l'humidité.

Dosage de l'humidité, de la silice et de l'alumine. — On dessèche 5 gr. à l'étuve à 110 degrés, jusqu'à poids constant ; on incinère le résidu et on le désagrège avec quatre fois son poids du mélange de carbonates de potasse et de soude ; on reprend par l'eau acidulée à l'aide d'HCl, et l'on sépare la silice par évaporation à siccité ; on la calcine et on la pèse.

Dans le filtratum provenant de l'élimination et du lavage de la silice, on précipite l'alumine par l'ammoniaque.

On évalue le kaolin en partant de la teneur en alumine, d'après la formule : $2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$; s'il reste de la silice, on l'évalue en talc, suivant la formule : $3MgO.4SiO^2.H^2O$; on vérifie l'exactitude de cette évaluation par le dosage de la magnésie totale, déduction faite de celle qui est combinée à l'état de chlorure ou de sulfate.

On détermine par les procédés ordinaires les alcalis sur les cendres provenant d'une prise spéciale.

Dosage de la gélatine. — On recherche la gélatine dans la solution aqueuse provenant de l'épuisement de l'apprêt. On ajoute

(1) Si l'amidon est à l'état d'empois, cet épuisement à l'eau devient impossible ; on passe alors à l'opération suivante, et l'on dose en bloc l'amidon et la dextrine.

à cette solution une solution de tannin, qui produit un trouble lorsque l'apprêt contient de la gélatine; on dose alors l'azote par la méthode Kjeldahl, en opérant sur 2 gr.; le poids de l'azote, multiplié par 6,5, donne la proportion de gélatine.

Pour la reconstitution de l'apprêt, le chlorure de magnésium sera exprimé à l'état de : $MgCl^2.6H^2O$, et le sulfate sous la forme $SO^4Mg.H^2O$. Enfin, on précisera par un examen microscopique la nature de l'amidon ajouté.

Dosage de la glycérine dans le vin,

Par MM. José G. Guglielmetti et Victor Coppetti,
pharmaciens-chimistes, à Montevideo.

On mélange dans une capsule de porcelaine 2 gr. 50 de noir animal et 50 gr. de sable sec lavé; on ajoute 50 cc. de vin; on agite et l'on fait évaporer au bain-marie jusqu'à siccité complète.

Le résidu, après refroidissement, est trituré dans la capsule avec un pilon de mortier et l'on y mélange intimement 5 gr. de chaux vive pulvérisée.

On ajoute à la poudre obtenue, qui est d'une couleur plus ou moins grise, 50 cc. d'alcool absolu (D = 0,796); on chauffe au bain-marie; on agite; on filtre (sur un filtre plissé), et l'on rassemble le résidu dans une capsule.

On renouvelle deux fois ce traitement sur le résidu avec 25 cc. d'alcool absolu; on le chauffe doucement au bain-marie; on le verse sur le filtre et l'on réunit les liquides alcooliques filtrés; on les évapore lentement au bain-marie, jusqu'à ce qu'il reste un résidu d'environ 5 cc.; on lave la capsule avec 5 cc. d'alcool, qu'on réunit aux liquides antérieurs et l'on finit de la laver avec 30 cc. d'éther sulfurique (D = 0,720), qu'on mélange avec le liquide alcoolique; on agite fortement le tube; on décante et l'on filtre (sur un petit filtre sans plis); on recueille le mélange éthéro-alcoolique, complètement incolore, dans une capsule de platine tarée, semblable à celles dont on se sert pour le dosage de l'extrait sec dans le vin; on lave le tube; on filtre deux fois avec 5 cc. d'éther, et l'on évapore le liquide, d'abord au bain-marie, puis à l'étuve à une température de 65 à 70 degrés pendant 30 à 45 minutes; enfin, on le passe dans l'exsiccateur; on pèse la capsule munie de son couvercle, en prenant les précautions que nécessite la grande hygroscopicité du résidu. La glycérine ainsi obtenue est complètement incolore, neutre et avec goût franchement sucré.

Il arrive parfois que, pendant la filtration du liquide alcoolique du premier traitement, de petites quantités de charbon traversent le filtre ; cela n'est pas un inconvénient, parce que, après le traitement à l'éther, elles restent sur le filtre.

Si l'on a plusieurs dosages de glycérine à effectuer, on peut récupérer l'alcool en l'évaporant dans le ballon d'un appareil distillatoire.

Dans de nombreux dosages de glycérine dans les vins, même glucosés, que nous avons effectués, nous avons pu constater les avantages que ce procédé présente sur les autres déjà connus, pour son exactitude, sa rapidité et aussi pour le degré de pureté que présente la glycérine obtenue.

Nouveaux procédés de dosages par volumétrie gazeuse : I. Analyse des tartres commerciaux ; II. Dosage de la potasse dans les produits agricoles,

Par M. Antoine de Saporta.

I. *Analyse des tartres commerciaux.* — La crème de tartre ou bitartrate de potassium ne se dissout dans l'eau distillée froide qu'avec une extrême lenteur et en fort petite quantité ; elle se dissout, comme on le sait, beaucoup mieux dans l'eau bouillante, et l'excès de sel se dépose par refroidissement, mais ce dépôt se fait si lentement que la précipitation n'est complète qu'après un temps assez long.

Si, après dissolution à chaud, on additionne la crème de tartre du tiers de son poids d'acide borique en poudre, la liqueur refroidie reste limpide et ne dépose plus. Il s'est formé de l'émétique de bore ou crème de tartre soluble.

Prenons un calcimètre agricole, tel que celui de M. Bernard ou celui de M. Trubert ; procédons à un essai préliminaire, comme si nous voulions estimer l'acidité d'un moût ou d'une boisson fermentée. Dans ce but, faisons réagir 0 gr. 200 d'acide tartrique, dissous dans 20 cc. d'eau, sur 0 gr. 5 de bicarbonate de potassium en cristaux, grossièrement pesés. Le dégagement observé, variable suivant les circonstances atmosphériques, est égal à N cc.

On constate, par le calcul et l'expérience, en se servant de soude et de phénophtaléine, que 0 gr. 200 d'acide tartrique équivalent alcalimétriquement, sauf erreur négligeable, à 0 gr. 500 de bitartrate de potassium. Ces 0 gr. 500 de bitartrate sont susceptibles, en présence de l'acide borique, de se dissoudre

intégralement dans 20 cc. d'eau, et ils dégagent aussi N cc. de gaz avec une dose de bicarbonate potassique voisine de 0 gr. 5.

Si maintenant nous opérons de la même manière avec 0 gr. 500 d'un tartre commercial, nous obtiendrons un dégagement gazeux inférieur au précédent Soit N′ le nombre de cc. obtenus. On voit que $\frac{100\ N'}{N}$ représente la richesse ou le degré centésimal en crème de tartre pure du tartre commercial soumis à l'essai.

Voici comment on opère le dosage : après avoir finement broyé le tartre brut ou la lie, on en pèse 5 gr. ; on ajoute environ 1 gr. d'acide borique, puis 150 à 180 cc. d'eau ; on fait bouillir le mélange pendant cinq minutes au moins ; on laisse refroidir la liqueur ; on complète le volume exactement à 200 cc., volume sur lequel on prélève, après mélange, 20 cc., qui sont traités dans le calcimètre acidimètre au moyen du bicarbonate de potassium.

Nous répondrons aux deux objections suivantes : n'y a-t-il point, dans les lies et dans les tartres, d'autres substances acides que la crème de tartre, capables d'influencer les résultats ? Est-il permis d'indiquer une dose fixe d'acide borique, puisque la quantité à employer est liée au titre de la matière, qu'on ne connaît point d'avance ?

Il est exact que les matières colorantes et d'autres impuretés peuvent fausser légèrement les résultats, mais, pour le dosage classique à la phénolphtaléine ou au tournesol, la perturbation est la même, avec cette différence que le point précis du virage est très difficile à saisir et qu'ici l'équilibre se produit de lui-même. Quant à l'acide borique, s'il est en grand excès à l'état libre, il force légèrement les résultats, mais, s'il est en défaut de moitié et même plus, il n'en solubilise pas moins la crème de tartre pour plusieurs heures. Ce n'est qu'avec une lie ou un tartre exceptionnellement pauvre qu'il pourrait, à l'extrême rigueur, se manifester d'infimes divergences. L'expérience est à recommencer, et, si l'on opère avec le calcimètre Bernard, il faut d'autant moins regretter ce contre-temps que les dosages, trop faibles et, par cela même, trop éloignés de l'essai préliminaire, manquent un peu de rigueur. On double alors la dose de tartre, avec le même poids d'acide borique et le même volume d'eau, et l'on divise par 2 le résultat obtenu.

En procédant comme nous l'avons dit, on obtient vite et facilement le degré exact à une unité près.

En vue des dosages de tartre, il convient de modifier un peu le

calcimètre Bernard : ainsi, pour régler la mise au zéro, on munit d'un robinet métallique le bouchon du vase à réaction ; on adopte sur la planchette une tringle verticale, et l'on munit le col de la poire mobile d'un collier à vis glissant le long de la tringle ; enfin, l'emploi de notre réglette acidimétrique permet d'éviter tous calculs en fournissant, après l'essai préliminaire et par simple lecture, le degré centésimal du tartre essayé.

II. *Dosage de la potasse.* — On sait que, lorsqu'on fait agir une solution peu étendue de bitartrate de sodium, sur une solution d'un sel neutre de potassium, la presque totalité de la potasse se précipite, au bout de quelques heures, sous forme de crème de tartre peu soluble ; si les liqueurs réagissantes contiennent, au préalable, une notable proportion de bitartrate de potassium, la précipitation est intégrale.

Cette transformation a pour effet de faire tomber l'acidité primitive du mélange de toute la fraction afférente à la crème de tartre éliminée. D'autre part, celle-ci, étant isolée et solubilisée par l'acide borique, décompose à froid les bicarbonates alcalins. Ce sont ces réactions que nous utilisons pour le dosage de la potasse.

Comme matériel de dosage, nous conseillons l'emploi du calcimètre de Trubert ou celui de Bernard ; il convient d'y ajouter une petite fiole conique à bec d'Erlenmeyer de 60 cc. et un tube à essai. Ce tube doit avoir une capacité d'au moins 25 cc. et un diamètre de 15 à 20 millimètres ; il doit porter un trait de jauge à 10 cc. et être percé, à 20 millimètres environ au-dessus du fond, d'un petit trou rond de 1 millimètre de diamètre, qu'on obture à volonté au moyen d'un petit fragment de bois taillé.

On prépare les trois liqueurs suivantes : A, solution type d'acide tartrique dans l'eau distillée ; B, solution concentrée de bitartrate de sodium saturée de bitartrate de potassium ; C, solution saturée de bitartrate de potassium. Les solutions B et C, faites à chaud, puis refroidies, doivent être filtrées à diverses reprises, jusqu'à ce qu'elles ne déposent plus, et additionnées, de de même que A, d'une petite quantité d'acide salicylique, de façon à entraver le développement des moisissures.

On essaie successivement les trois liqueurs froides et limpides à l'acidimètre, dans les mêmes conditions atmosphériques, avec 0 gr. 50 de bicarbonate de potassium. 20 cc. de A fournissent N cc. ; 10 cc. de B, étendus d'eau pure jusqu'à 20 cc., fournissent un dégagement M (il est avantageux que M soit voisin de N ou un peu supérieur) ; enfin, 20 cc. de solution C fournissent un chiffre assez petit α. Ces données expérimentales ne perdent

leur valeur que par une altération sensible des liqueurs ou une variation notable de la température.

On pèse un poids de la substance à doser égal en centigrammes à $\frac{12530}{N}$; on verse, sur cette prise d'essai, 50 cc. de liqueur C : on agite sans chauffer, et, lorsque la dissolution est complète et le mélange homogène, on prélève 5 cc. de liquide, qu'on place dans la fiole d'Erlenmeyer ; on ajoute 20 cc. de liqueur B ; on bouche soigneusement la fiole, et l'on abandonne au repos, pendant 4 à 5 heures au moins, le mélange, dont l'acidité totale est évidemment

$$2\,M + \frac{\alpha}{4} = T$$

Le précipité s'étant déposé, on décante avec précaution la partie liquide dans le tube à essai, muni de son petit obturateur en bois; quelques parcelles du précipité sont entraînées avec les eaux-mères ; on laisse reposer pendant quelques instants, et, débouchant ensuite lentement, on décante le liquide clair ; enfin, en appuyant l'orifice du tube contre la paroi inclinée du vase dans lequel on recueille les eaux-mères, on achève de vider le tube jusqu'à épuisement.

Ayant ainsi transvasé la liqueur dans un vase propre et sec, on prélève, avec une pipette, 15 ou 20 cc. (en ajoutant dans la première hypothèse 5 cc. d'eau pure), et l'on essaie cette prise à l'acidimètre au moyen du bicarbonate de potassium. Le résultat observé est multiplié soit par $\frac{5}{3}$, soit par $\frac{5}{4}$ et ramené au chiffre intégral T'. *La différence* T-T' *donne un nombre de cc. qui indique le taux exact de potasse pour 100.*

On lave à deux reprises successives le précipité de la fiole conique avec la solution C, en égouttant chaque fois, déversant dans le tube, laissant reposer et soutirant par l'orifice; lorsque l'épuisement est complet, on ajoute dans la fiole une quantité suffisante d'acide borique, quantité facile à estimer, puisque la quantité de crème de tartre déposée est déjà connue, puis on verse 7 à 8 cc. d'eau ; on porte à l'ébullition pour dissoudre le tartre ; on décante dans le tube bouché le liquide encore chaud, et une nouvelle ébullition entraîne les cristaux adhérents au tube. Ayant refroidi le tube et son contenu par immersion dans l'eau fraîche, on complète 10 cc., qu'on verse dans le vase à réaction de l'acidimètre ; on rince à l'eau l'intérieur de la fiole ; on la vide dans le tube ; on porte à 10 cc. et on les ajoute au liquide

primitif ; lorsque le liquide est froid, on l'essaie à l'acidimètre ; le nombre de cc. dégagés correspond encore au pourcentage en potasse.

Cette méthode présente divers avantages : elle n'exige qu'un matériel très simple, que possèdent déjà certains agriculteurs, quelques accessoires peu coûteux et des réactifs qu'on trouve partout. Elle est assez rapide, car, en moins d'une journée, un dosage peut être pratiqué. L'emploi des pipettes et des vases gradués permet de se passer de balance de précision.

Pour les taux moyens, les deux méthodes se contrôlent. Pour les substances très riches (chlorures), le procédé direct semble meilleur ; en revanche, la méthode par différence convient mieux aux dosages des substances pauvres en potasse.

Un bon expérimentateur, familiarisé avec l'acidimétrie gazeuse, obtiendra facilement une approximation de 0,5 pour 100, ce qui paraît suffisant dans la pratique agricole. Il peut, d'ailleurs, conduire plusieurs expériences à la fois et faire des moyennes.

Très commode à manipuler, le calcimètre Bernard modifié ne donne des résultats rigoureusement proportionnels que dans la partie moyenne de son échelle, pour les taux voisins de N. Il faudrait corriger quelque peu les dégagements extrêmes. Il est encore plus simple de combiner les acidités initiales et finales des liqueurs, de manière à retomber toujours expérimentalement dans la zone centrale de l'échelle. Avec l'appareil Trubert, ces minuties sont inutiles.

La méthode ci-dessus peut-être modifiée de la manière suivante : le sel potassique à essayer est mélangé à une quantité suffisante de crème de tartre en poudre, puis traité par un volume connu V d'eau distillée ; après une heure ou deux de digestion à froid en vase clos, le mélange est filtré, et l'on recueille une fraction aliquote de V, $\frac{V}{2}$ par exemple ; c'est sur cette portion qu'on prélève le volume destiné à fournir le coefficient α. Il est possible, en effet, que la présence de sels solubles de calcium ou de magnésium, mélangés à la potasse, modifie le faible taux d'acidité da la solution C. En opérant ainsi, on évite cette petite erreur éventuelle.

Ve Congrès international de chimie appliquée,

Compte rendu des séances de la section I.

(Chimie analytique. — Appareils et instruments).

La première section a tenu sept séances, au cours desquelles la Commission internationale des analyses et la Commission des engrais et fourrages ont communiqué les résultats de leurs travaux ; la première section s'est, en outre, occupée des questions de chimie analytique pure, des appareils et instruments de mesure employés en analyse. Il a été fait un grand nombre de communications intéressantes.

1re Séance.

Présidence de M. le professeur Von Knorr.

Après quelques mots de bienvenue, le Président donne la parole au prof. Lunge (de Zurich) pour la communication de son rapport sur les travaux de la *Commission internationale des analyses,* qui a été distribué aux membres du Congrès. Les membres de cette Commission sont les suivants : Président : G. Lunge (de Zurich); secrétaire : prof. Lindet (de Paris) ; membres : H. Baucke (d'Amsterdam) ; H. Chesneau (de Paris) ; prof. A.-C. Christomanos (d'Athènes); prof. F.-W. Clarke (de Washington) ; prof. Alberda v. Ekenstein (d'Amsterdam) ; prof. A.-J. Ferreira da Silva (de Porto) ; prof. I.-W. Frésénius (de Wiesbaden); Dr Ritter O.-V. Grueber (de Malmœ); prof. J. Klaudy (de Vienne) ; Vicente de Laffitte (de Paris); prof. Liebermann (de Buda-Pest); Dr A. Piutti (de Naples); Dr S.-P. Lorensen (de Copenhague) ; Th. Thorpe (de Londres) ; J. Wauters (de Bruxelles) et H.-W. Wiley (de Washington).

Le prof. Lunge communique ensuite le rapport de la Commission des indicateurs.

Les rapports suivants sont entendus ; ils seront soumis ultérieurement à l'appréciation des sections compétentes.

Sur l'unification des échelles saccharimétriques et l'adoption d'une échelle unique à poids normal de 20 grammes, par M. F. Dupont (section V).

Détermination de la valeur des graines de betterave, par M. Geschwind (section V).

Dosage du sucre urinaire, par M. Denigès (de Bordeaux) (section VIII).

Analyse des alcools et eaux-de-vie, par M. X. Rocques (section VIII).

Relativement au rapport sur l'*Unification des résultats en analyse spectrale,* dont l'auteur, M. Hénocque, est mort avant l'ouverture du Congrès, la section a décidé, dans une séance supplémentaire tenue préalablement, d'adopter les conclusions du rapporteur absent.

M. Frésénius lit une communication de M. Lindet sur le *Choix d'un antiseptique destiné à conserver les échantillons de lait destinés à l'analyse*, dans laquelle l'auteur conclut à l'emploi du bichromate de potasse ou du formol. Dans la discussion qui s'engage, M. Christomanos (d'Athènes) recommande d'employer une solution alcoolique de thymol, qui peut conserver le lait pendant plusieurs semaines. Sur la proposition de M. Lunge, la section vote la prise en considération des conclusions de M. Lindet.

Réunion des sections I et VII en séance commune.

Présidence de M. G. Lunge.

M. H. Frésénius traite de l'*Analyse du nitrate de potasse* ; il conclut de la manière suivante :

L'analyse indirecte (dosage du résidu insoluble, de l'eau et du chlorure de sodium) et le calcul du nitrate de soude par différence sont à rejeter entièrement; on doit faire un dosage direct, et les méthodes appropriées à ce but sont :

a) Transformation en ammoniaque et dosage de celle-ci par les procédés habituels (méthode d'Ulich ou de Dewarda);

b) Méthodes gazométriques (de Lunge et de Schlœsing-Grandeau) ;

c) Déplacement de Az^2O^5 par la silice [méth. de Reich et méth. de Persoz (chauffage avec le bichromate de potasse].

Ces conclusions sont adoptées.

M. H. Precht fait une communication sur le *Dosage de la potasse par l'acide perchlorique*, qui, malgré sa plus grande rapidité et sa facilité, est encore beaucoup moins employé que la méthode platinique.

M. Dr Woy (de Breslau) fait une communication sur l'*Avantage du dosage direct de l'acide phosphorique à l'état d'acide molybdique anhydre*. Il recommande cette méthode, qui consiste à recueillir le précipité jaune et à le calciner; on pèse l'anhydride molybdique noir. A cause du poids moléculaire très élevé de ce corps, les écarts de pesée n'ont qu'une légère influence, ce qui n'est pas le cas pour le procédé au phosphate ammoniaco-magnésien. En résumé, il trouve le procédé utile pour les stations d'essais agricoles.

M. Klason (de Stockholm) traite du *Dosage iodométrique de l'acide phosphorique*. Cette méthode, analogue à celle employée pour le dosage de l'arsenic, consiste à dissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien dans SO^4H^2 et à titrer volumétriquement en présence de l'iodate et de l'iodure de potassium.

A l'occasion de cette communication, M. Kehrer (de Stuttgart) fait remarquer qu'il existe des différences entre les facteurs proposés par les divers auteurs pour le calcul de l'acide

phosphorique par l'anhydride molybdique; M. Woy assure que les différences sont en réalité très faibles, qu'elles proviennent surtout des températures variables auxquelles on a desséché le précipité et que, par la calcination, il a toujours obtenu la composition constante 24 MoO^3, P^2O^5. M. Bischoff (de Berlin) est favorable à cette méthode. M. Menozzi (de Milan) préfère redissoudre le précipité jaune et filtrer volumétriquement l'acide phosphorique.

M. le Dr V. Grueber (de Malmœ) et le Dr Ullmann (de Hambourg) ont ensuite la parole pour le rapport de la *Commission internationale d'analyse des engrais et fourrages*, dont les conclusions sont adoptées. Les rapporteurs demandent que le mandat de cette Commission soit renouvelé, ce qui est voté à l'unanimité.

2e Séance.

Présidence de M. G. Lunge (de Zurich).

M. Le Dr Felzenträger (de Berlin) lit un rapport sur les *Progrès dans la construction des balances pour l'analyse*, dans lequel il pose les principes qui doivent présider à cette construction.

M. le Dr Frésénius lit le rapport de M. E. Riegler (de Jassy) sur un *Nouveau procédé gravimétrique et volumétrique de dosage de l'ammoniaque*; le procédé gravimétrique repose sur la pesée directe du triiodate d'ammoniaque; le procédé volumétrique est basé sur la mesure gazométrique de l'azote dégagé par le même triiodate au moyen du sulfate d'hydrazine.

3e Séance

Présidence de M. Christomanos (d'Athènes).

M. W. Frésénius lit un rapport sur le *Mode de formulation des résultats analytiques*. Il résume les inconvénients du manque d'unité en cette importante matière, qui prêtent à des incertitudes; ainsi, lorsqu'on parle d'acide sulfurique, le chiffre se rapporte tantôt à SO^4H^2, tantôt à SO^4, tantôt à SO^3. Au lieu de l'antique méthode, consistant à s'exprimer en oxydes et en acides, l'auteur propose de s'exprimer désormais en ions; mais, comme il ne faut pas s'attendre à ce que le Congrès, ni les chimistes de tous les pays, adoptent immédiatement cette nouvelle façon de formuler les résultats, il exprime surtout le vœu qu'on accompagne toujours les chiffres, de la formule chimique à laquelle ils se rapportent. Une analyse du sel de Mohr, par exemple, se formulera de l'une des deux façons suivantes :

A. — *Avec accompagnement de la formule*

Protoxyde de fer, FeO....................	18,35
Ammoniaque $(AzH^4)^2O$....................	13,29
Acide sulfurique calculé en anhydride SO^3...	40,81
Eau de cristallisation, H^2O................	27,55

B. — *D'après la théorie des ions*

Ferro-ions, Fe	14,27
Ammonio-ions. AzH^4	9,22
Sulfato-ions, SO^4	48,96
Eau de cristallisation, H^2O	27,55

Dans une communication sur le même sujet, M. Scheele exprime les difficultés qui sont à surmonter pour arriver à une unification internationale, parce que les considérations d'ordre pratique et d'ordre scientifique aboutissent à des solutions qui se contrarient souvent. D'ailleurs, il se range aux conclusions de M. W. Frésénius. Celles-ci sont adoptées par la section.

M. Christomanos lit une communication sur l'*Unification des résultats dans les analyses d'eaux minérales*. Ses conclusions sont adoptées.

M. le Dr Atwater fait ensuite une communication sur la *Graduation et la fabrication des vases employés en analyse.*

M. le Dr Guchmann (de Bakou) demande que la Commission des analyses porte à son programme l'*Unification des méthodes d'analyse des produits de l'huile de naphte.* Cette proposition est adoptée.

M. le Dr H. Nissenson (de Stolberg) sollicite dans le même sens l'*Unification des méthodes d'analyse et de dosage du plomb, du cuivre, de l'argent, de l'antimoine et du zinc*, méthodes sur lesquelles il fait une courte communication. En outre, il indique un procédé nouveau de dosage de l'antimoine.

(*A suivre*)

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Séparation de l'iode, du brome et du chlore au moyen de l'acide borique. — MM. BAUBIGNY et RIVALS (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 27 octobre 1903). — Le procédé imaginé par MM. Baubigny et Rivals est basé sur ce fait que l'acide borique *pur* agit *à froid* sur les solutions d'iodures, en déplaçant l'acide iodhydrique, tandis qu'il n'agit qu'*à chaud* sur les solutions saturées de bromures et de chlorures. Si donc on fait intervenir un agent oxydant, on peut mettre l'iode en liberté : il faut, dans ce cas, employer un oxydant peu énergique. Le bioxyde de manganèse artificiel, préparé par la réduction du permanganate de potasse au moyen de l'alcool, convient parfaitement ; on peut employer le bioxyde lavé, soit à l'état de pâte, soit après l'avoir desséché à basse température (30 à 40 degrés).

Les auteurs emploient l'appareil qu'ils ont déjà décrit pour la séparation du brome et du chlore(1) ; on place dans le ballon la solution saline, l'acide borique et le bioxyde de manganèse. On adapte ensuite le condensateur contenant de la lessive alcaline et un peu de sulfite de soude ; on chauffe au bain-marie pour volatiliser l'iode, qu'on entraîne par un courant d'air dans le condensateur, où il est aisé de le doser.

La proportion d'acide borique doit être d'au moins 10 p. 100 ; quant au bioxyde de manganèse, il faut en mettre une quantité suffisante pour décomposer la totalité de l'iodure, et il ne faut pas en mettre un trop grand excès, à cause de l'oxydabilité de l'iode, qui entraînerait la formation partielle d'acide iodique. En employant de 0,2 à 0,5 d'acide borique pour des quantités d'iodures de 0,0848 à 0,2138 (exprimées en AgI), les auteurs ont obtenu de bons résultats. Avec un volume de liquide de 100 cc., la durée de la distillation est de 40 à 50 minutes. Les bromures ne donnent lieu à un léger dégagement de brome que si la teneur en bromures est assez élevée.

Dosage des bromures en présence des chlorures. — MM. IMBERT et DUMOLARD (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de juillet 1903). — Pour doser les bromures en présence des chlorures, on a recours au procédé de Wortmann, qui consiste à déplacer le brome à chaud par le bioxyde de plomb et l'acide acétique ; Dechan et Carnot emploient, comme agent d'oxydation, le bichromate de potasse en solution sulfurique ; Engel se sert du persulfate d'ammoniaque ; or, avec le procédé de Wortmann, on ne déplace pas la totalité du brome, et, avec les deux autres procédés, une partie du brome est transformée en acide bromique.

MM. Imbert et Dumolard proposent un autre procédé, qui consiste à traiter par le nitrate d'argent une solution du mélange de bromure et de chlorure alcalins ; on a un poids *p* d'un mélange de bromure et de chlorure d'argent ; on prend le même poids du mélange de bromure et de chlorure alcalins, qu'on dissout, et l'on fait bouillir la solution ainsi obtenue pendant une demi-heure en présence du persulfate d'ammoniaque ; la majeure partie du brome se dégage et une petite portion passe à l'état d'acide bromique ; on traite la solution par le nitrate d'argent, et il se forme exclusivement du chlorure d'argent, puisque l'acide bromique ne précipite pas le nitrate d'argent ; soit *p'* le poids du chlorure d'argent ; *p* — *p'* sera le poids du bromure d'argent.

MM. Imbert et Dumolard se sont assurés que le persulfate d'ammoniaque ne donne lieu à aucun dégagement de chlore, et qu'il ne transforme aucune trace de chlorure en chlorate. Pour

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 425.

cela, ils ont reçu dans une solution alcaline les vapeurs dégagées en traitant une solution de chlorure alcalin par le persulfate d'ammoniaque ; la solution alcaline a été traitée par l'eau d'aniline, qui n'a donné aucune coloration ; d'autre part, le liquide résiduel n'a pas donné, avec la résorcine sulfurique, la coloration verte que donnent les solutions étendues de chlorate ; enfin, le dosage pondéral du chlorure a donné des résultats satisfaisants.

Il y a, néanmoins, dans le procédé tel qu'il est décrit plus haut, une petite cause d'erreur : une solution de persulfate d'ammoniaque, après qu'elle a été chauffée pendant une demi-heure, donne un léger précipité avec le nitrate d'argent, parce qu'il s'est formé une petite quantité de peroxyde d'argent, qui démontre la persistance d'une très faible quantité de persulfate ; on remédie à cette cause d'erreur de la manière suivante : après la demi-heure d'ébullition de la solution de persulfate et du mélange bromo-chloruré, on ajoute un peu d'AzO^3H, qui détruit le persulfate non décomposé.

Réaction permettant de distinguer l'héroïne de la morphine. — M. MANSEAU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1903). -- M. Manseau a montré (1) que les divers alcaloïdes de l'opium donnent, avec l'urotropine ou hexaméthylène-tétramine en solution sulfurique, des colorations permettant de les distinguer l'un de l'autre et qui sont les suivantes : pour la morphine, coloration pourpre, puis bleue ; pour la codéine, bleue, puis verte ; pour l'apomorphine, bleu-violacé ; pour la narcéine, jaune-safran ; pour la papavérine, lilas, puis violette ; pour la thébaïne, jaune-verdâtre ; pour la narcotine, jaune-doré.

M. Manseau a constaté que, avec l'héroïne, qui est l'éther diacétique de la morphine, si l'on en met une parcelle au contact de 2 cc. d'une solution au dixième d'urotropine dans SO^4H^2, il se produit immédiatement une coloration bouton d'or, passant au jaune-safran et finalement au bleu foncé.

Cette réaction est intermédiaire entre celle produite, dans les mêmes conditions, par la narcéine et par la narcotine, mais suffisamment différente pour ne pas confondre ces divers alcaloïdes ; en outre, elle varie si, à la place de l'urotropine, on emploie l'aldéhyde formique.

Dans ces conditions, en effet, les réactions obtenues, soit avec l'héroïne, soit avec la morphine, se confondent.

Cette réaction, jointe à celle de Goldmann et celle de Zernich (2) permet de distinguer aisément l'héroïne de la morphine.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 339.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 317.

Sur le beurre de coco épuré. — M. LAHACHE (*Revue générale de chimie appliquée* du 15 novembre 1903, p. 455). — On sait que, le beurre de coco étant parfois employé à falsifier le beurre de vache, le législateur a l'intention, pour empêcher cette fraude, d'obliger le fabricant de beurre de coco à dénaturer son produit en l'additionnant d'huile de sésame, ce qui permettrait de constater aisément dans le beurre, les additions frauduleuses. En présence de cette proposition, l'auteur a été amené à examiner les procédés de recherche du beurre de coco dans le beurre de vache.

Le beurre de coco épuré, tel qu'il est préparé par l'industrie, est dépourvu d'eau, d'acides gras libres, d'éthers de la glycérine à acides gras volatils, tels que les éthers caproïque, myristique et butyrique. Ce produit est un mélange d'oléo et de lauro-stéarines, qu'on peut, par des procédés purement mécaniques, séparer en une partie liquide, formée d'oléo-laurine, et une partie solide, formée de stéaro-laurine. Le mélange de ces deux substances, qui constitue le beurre de coco épuré, se présente sous forme d'une masse blanche, entièrement cristallisée. Dans ces conditions d'épuration, l'examen microscopique présente un certain intérêt. Les lauro-stéarines se présentent, en effet, sous forme d'aiguilles groupées caractéristiques (voir les figures) (1). Il est vrai que, lorsqu'on mélange au beurre de vache le beurre de coco épuré, celui-ci s'y dissout et perd ses formes cristallines. Toutefois, dans un mélange de 3 parties de beurre de vache avec 1 partie de beurre de coco épuré, on distingue encore au microscope les aiguilles caractéristiques des lauro-stéarines.

Si l'on dissout ce mélange dans l'éther, qu'on laisse évaporer ce dissolvant et qu'on examine le résidu au microscope, on constate la présence de groupements cristallins résultant de la combinaison de la margarine du beurre de vache avec les laurines du beurre de coco Ces cristaux diffèrent de ceux du beurre de vache par deux aiguilles plus droites, plus longues, plus nettes.

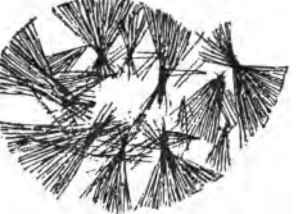
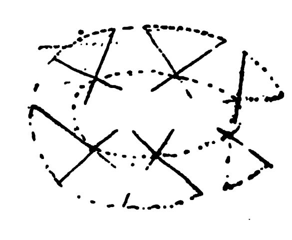
Les différences sont également très nettes avec les autres matières grasses pouvant être introduites frauduleusement dans le beurre, ainsi que le montrent les figures ci-contre.

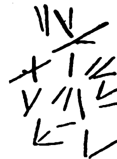
M. Lahache fait observer qu'il est parfaitement possible de reconnaître l'addition du beurre de coco au beurre de vache.

Pour mettre cette addition en évidence, il met en regard les caractères physiques et chimiques des deux corps gras, et il appelle plus particulièrement l'attention sur les trois points suivants :

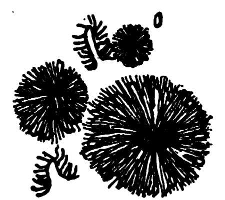
1° L'absence d'acidité du beurre de coco épuré. Ce produit peut rester près d'un an sans présenter de réaction acide, tandis que

(1) Nous devons les clichés qui figurent dans cet article à l'obligeance de M. Jaubert, Directeur de la *Revue générale de chimie appliquée*.

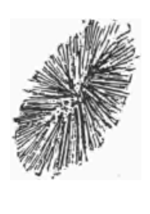



Beurre de coco

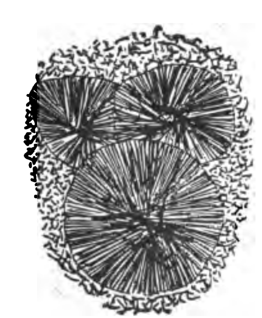



Beurre de vache

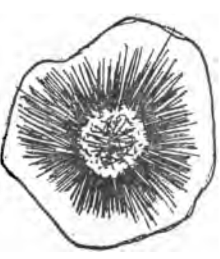




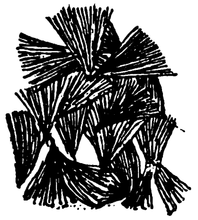
Margarine



Axonge



Graisse de lard



Huile de laurier

l'acidité du beurre de vache est manifeste et s'accroît avec le temps;

2° L'absence d'acides volatils dans les produits de la saponification des beurres de coco alimentaires ;

3° L'action de l'alcool sur les beurres de coco et de vache et leurs mélanges. Si, dans une éprouvette graduée de 100 cc., on introduit 10 cc. de beurre fondu et 90 cc. d'alcool à 90°, qu'on agite vivement et qu'on abandonne le mélange au repos pendant 6 heures, le volume de la couche inférieure sera de :

26 cc. si le beurre est pur.			
22 cc.	s'il renferme	1/6	de beurre de coco
20 cc.	—	1/5	—
16 cc.	—	1/4	—
14 cc.	—	1/2	—
7 cc. pour le beurre de coco pur.			

Nouvelle méthode d'analyse pour reconnaître la falsification des huiles. — M. TAMBON (1). — Après avoir montré l'insuffisance de la méthode de M. Milliau pour reconnaître la falsification des huiles, surtout depuis que la fraude, par mélange de plusieurs huiles, souvent démargarinées, est devenue en quelque sorte scientifique, et après avoir indiqué les imperfections de la technique opératoire pour la recherche de l'huile de coton par le nitrate d'argent, M. Tambon expose une méthode nouvelle et générale d'essai des huiles d'olive.

Partant de ce principe que chaque huile est caractérisée par une *estampille*, pour employer le mot heureux de l'auteur, qui exceptionnellement est un éther (arachidine) et plus souvent un corps non saponifiable (aldéhyde, résine, essence, etc), M. Tampon saponifie à *froid* la graisse par la soude alcoolique, en présence de l'éther sulfurique, qui agit comme délayant et dissolvant : 100 p. d'éther pour 60 p. d'alcool à 90°. Après plusieurs macérations (trois généralement sont suffisantes, suivies de décantation et de filtration), on obtient :

1° Un liquide éthéro-alcoolique, contenant, outre la partie insaponifiable, tous les sels à acides gras liquides, les matières colorantes, les aldéhydes, les résines, les essences, etc. ;

2° Un savon insoluble, constitué par les sels de soude à acide gras concret de l'huile examinée, qu'on utilisera pour le dosage de la margarine dans les beurres et saindoux et la recherche de l'huile d'arachide par la présence du produit, complexe sans doute, désigné sous le nom d'acide arachidique.

Le liquide éthéro-alcoolique est traité par SO^4H^2 dilué au 1/10,

(1) Travail publié dans les *Archives de médecine navale* de juin 1903, résumé et présenté à la Société de pharmacie de Paris, par M. A. Barillé.

afin de décomposer les savons, puis lavé largement avec l'eau distillée ; le résidu qu'on obtient est désigné par l'auteur sous le nom d'extrait A.

C'est dans ce groupe qu'on pourra caractériser les huiles étrangères à l'huile d'olive, sauf l'huile d'arachide.

1° Huile de sésame. — Elle se caractérise par la réaction avec HCl *sucré* (à froid) ou HCl *glucosé* (à chaud), ce dernier réactif étant proposé par l'auteur.

Il se produit, dans ces conditions, une coloration rouge, qu'on peut d'ailleurs obtenir par l'action directe de HCl glucosé sur l'huile examinée, *sans avoir à redouter les causes d'erreurs inhérentes aux huiles de Tunisie.*

2° Huile de coton. — Sa recherche est particulièrement délicate, depuis qu'on l'emploie démargarinée, car la détermination des constantes qui identifient une huile d'olive pure est rendue difficile ; on la décèle généralement par l'azotate d'argent, réaction qu'on produit par le procédé Milliau sur l'ensemble des acides gras. Ce procédé, qui est d'ailleurs officiel, conduit souvent à des mécomptes, car, comme il est indispensable de n'opérer que sur des acides gras non fondus, lavés à l'eau jusqu'à disparition de l'acidité, ces lavages copieux enlèvent sans doute une grande partie de la substance réductrice qui serait soluble dans l'eau. Aussi M. Tambon propose-t-il d'effectuer la même réaction sur l'extrait A, dissous dans l'alcool absolu et traité à 85 degrés par la solution alcoolique de nitrate d'argent. C'est un mode opératoire qui, d'après l'auteur, permet de déceler une proportion d'huile de coton de 1 à 5 p. 100.

3° Huile de colza. — L'extrait A contient la totalité de l'essence sulfurée, qu'on caractérise par la formation de sulfure d'argent en chauffant cet extrait dans un creuset en argent.

4° Huile d'œillette. — Délaissée en raison de son prix assez élevé, elle est caractérisée par la réaction de Cailletet (AzO^3H et SO^4H^2) sur l'huile à essayer ou sur l'extrait A.

5° Huile de lin. — Ajoutée rarement à l'huile d'olive en raison de son odeur et de sa saveur, se recherche dans les huiles industrielles en opérant sur l'extrait A, qui renferme, sous un faible volume, l'*acide linoléique* et les *arômes de l'huile de lin.*

6° Huiles de résines. — Se caractérisent dans les huiles industrielles par leur insolubilité dans l'acide acétique cristallisable ou par le trouble plus ou moins marqué que donne l'extrait A, lorsqu'on l'additionne du même acide.

7° Huile de foie de morue. — On effectue la réaction de SO^4H^2, qui donne une coloration violette sur l'extrait A dissous dans la ligroïne.

Le savon insoluble, désigné par l'auteur sous le nom de groupe B, sert à caractériser l'huile d'arachide. La méthode préconisée par M. Tambon repose sur l'insolubilité absolue, à la

température de 10 à 15 degrés, de l'arachidate de soude, obtenu par la saponification à froid, dans une liqueur éthéro-alcoolique composée de 100 parties d'éther et de 90 parties d'alcool à 90°. Cette même liqueur dissout, au contraire, à l'exception du margarate, tous les autres sels de soude à acides concrets des huiles d'olive. Le savon obtenu est décomposé par SO^4H^2 dilué au 1/10; les acides margarique et archidique sont mis en liberté; on caractérise ce dernier par sa cristallisation dans l'alcool à 90°, dans des conditions d'expérience déterminées, par son point de fusion et par l'examen des cristaux (fines aiguilles, feuilles dentelées, etc...)

Telle est, assez brièvement résumée, la méthode de recherche des huiles étrangères dans l'huile d'olive à l'aide de la saponification à froid des corps gras par la soude caustique. Avec non moins de succès, l'auteur a appliqué sa méthode à la recherche et au dosage des huiles minérales dans les huiles d'olive industrielles, dites de *graissage*, et dans les autres huiles commerciales, à la recherche d'huiles de graines dans l'huile de foie de morue, d'huiles de graines et d'oléo-margarine dans les beurres et saindoux.

Enfin, M. Tambon a pu appliquer, avec quelques variantes, mais en s'inspirant des mêmes idées qui l'avaient guidé dans son travail précédent, sa méthode originale, en substituant la potasse à la soude. Les résultats auxquels il est arrivé ont été aussi satisfaisants, et l'opération est plus expéditive.

En résumé, le travail de M. Tambon jette quelque lumière sur l'étude si complexe de la chimie analytique des corps gras. Cette méthode originale, simple et nette, a le mérite de substituer à des constantes — qui bien souvent, par l'étendue qui sépare les limites extrêmes, ne méritent plus ce nom — un procédé reposant uniquement sur des réactions de coloration ou de précipitation. C'est un travail utile à connaître pour ceux qui s'intéressent aux expertises concernant les huiles alimentaires ou industrielles. La marche à suivre est nettement exposée et résumée en des tableaux synoptiques qui facilitent les recherches.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai du cyanure de potassium industriel. — M. A. WHITBY (*Eng. and min. Journal*, 1903, p. 347). — L'auteur détermine principalement le potassium, le sodium, le cyanogène et les carbonates.

On dissout 10 gr. du produit dans 500 cc.; pour les carbonates, on prélève 100 cc. sur la solution récemment préparée; on

ajoute 2 à 3 gouttes d'ammoniaque, puis un léger excès d'une solution à 10 p. 100 de nitrate de calcium ; on filtre rapidement ; on lave à l'eau chaude ; on calcine, et l'on pèse la chaux. On calcule en acide carbonique.

Pour le dosage des cyanures, on peut, s'il est nécessaire, précipiter les sulfures par agitation avec du carbonate de plomb ; on filtre avant le titrage au nitrate d'argent ; on effectue le dosage des alcalis, en évaporant à siccité 50 cc. avec un léger excès d'HCl, reprenant par HCl concentré et évaporant à siccité.

Pour les essais plus exacts, on peut reprendre le résidu par l'eau rendue ammoniacale et traiter par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb et le fer ; en présence de la chaux, on précipite cette dernière par l'oxalate d'ammoniaque, puis, après acidification, la solution filtrée est évaporée à siccité ; le résidu est faiblement calciné, puis pesé.

Voici les résultats obtenus dans l'analyse de cinq échantillons de cyanures commerciaux :

Potassium	6.5	30.5	30.8	45.6	—
Sodium	41.0	23.9	22.1	11.4	47.5
Cyanogène	39.4	38.8	37.6	40.4	51.2
Carbonates (CO^2)	7.5	3.0	4.7	0.3	traces
Non dosé	5.6	3.8	4.8	2.3	1.3
KCy + NaCy	78.0	85.6	83.5	94.8	98.7

P. T.

Essai des solutions de cyanure de potassium contenant du zinc. — M. POWELL (*Inst. of min. and metall.*, p. 510). — *Dosage du cyanure.* — On prend 50 cc. de la solution ; on ajoute un excès de soude caustique et un peu d'iodure de potassium ; on titre au moyen du nitrate d'argent, jusqu'à ce qu'on observe un léger trouble jaunâtre persistant. Soit T le nombre de cc. de solution argentique employée.

Dosage des alcalis. — A 50 cc. de solution on ajoute un excès de ferrocyanure de potassium, qui précipite le zinc ; on verse 2T cc. de solution de nitrate d'argent, pour précipiter le cyanure ; on ajoute 1 ou 2 gouttes de solution de phtaléine du phénol, et l'on titre avec AzO^3H décime jusqu'à décoloration. Soit *p* le nombre de cc. de liqueur acide employés.

Dosage de l'ammoniaque libre. — On prélève 50 cc. de solution ; on ajoute un excès de chlorure de baryum en solution, afin de précipiter les sulfates et les carbonates ; on verse 2T cc. de solution de nitrate d'argent, et l'on titre avec AzO^3H décime. Soit *h* le nombre de cc. de cette solution utilisés.

Dosage des cyanures, chlorures et sels précipitables par le nitrate d'argent. — A 50 cc. de solution on ajoute 2T cc. de solution de nitrate

d'argent, puis *p* cc. d'AzO^3H, une goutte de solution de chromate de potassium, et l'on continue à ajouter de la liqueur de nitrate d'argent jusqu'à coloration rougeâtre. Soit N le nombre de cc. de cette liqueur employés.

Dosage du zinc à un état autre que celui de ferrocyanure. — On ajoute 10 cc. de soude décime à 50 cc. de solution, afin de précipiter le carbonate basique de zinc et le ferrocyanure de zinc, puis 2T cc. de solution de nitrate d'argent ; on agite et l'on titre l'alcalinité en excès au moyen d'AzO^3H décime en présence de la phénolphtaléine ; on ajoute un excès de ferrocyanure de potassium, puis on détermine l'alcalinité avec AzO^3H. Soit S le nombre de cc. de solution acide employés.

Dosage du zinc total. — On ajoute 10 cc. de carbonate de soude à 50 cc. de solution, puis N cc. de nitrate d'argent, afin de décomposer le ferrocyanure de zinc ; on agite ; on ajoute de la phénolphtaléine, et l'on neutralise comme dans l'essai précédent ; on ajoute un excès de ferrocyanure de potassium, et l'on dose l'alcalinité. Soit Z le nombre de cc. employés. Si la solution d'AzO^3H est décinormale et que le nitrate d'argent renferme 13 gr. 05 de ce sel par litre, les facteurs pour les calculs des divers résultats sont les suivants :

Teneur en cyanure (KCAz) = T $\times$ 0,02 p. 100.
Alcali (en KOH) = *p* $\times$ 0,0112 p. 100.
AzH^3 (en KOH) = *h* $\times$ 0,0112 p. 100.
Carbonate d'ammoniaque (en K^2CO^3) = (*p* — *h*) $\times$ 0,276 p. 100.
Ferrocyanure (en $K^4Fe\ Cy^6 3H^2O$) = (Z — S) $\times$ 0.0351 p. 100.
Zinc = Z $\times$ 0,0081 p. 100. P. T.

Recherche de l'eau oxygénée dans le lait. — MM. ARNOLD et MENTZEL (*Zeit. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 305). — On sait que le lait non bouilli prend une coloration bleue lorsqu'on l'additionne de plusieurs gouttes d'eau oxygénée et de 2 ou 3 gouttes d'une solution de paraphénylène-diamine à 2 p. 100. Cette réaction, qui est due à M. Dupouy et qui ne se produit pas avec le lait bouilli, permet aussi de rechercher la présence de l'eau oxygénée ajoutée au lait pour assurer sa conservation ; afin d'obtenir la couleur caractéristique, il suffit d'ajouter 2 ou 3 gouttes de solution de paraphénylène-diamine et un peu de lait cru, car il est nécessaire de mettre en présence du réactif l'oxydase qui produit la réaction.

MM. Arnold et Mentzel proposent un autre procédé, qui n'exige pas l'emploi du lait cru : on ajoute au lait 10 gouttes d'une solution à 1 p. 100 d'acide vanadique dans SO^4H^2 ; il se produit une coloration rouge, même avec un lait ne contenant pas plus de 10 centigr. d'eau oxygénée pour 1 litre de lait.

Avec l'acide titanique, dissous dans SO^4H^2, on obtient une coloration jaune.

Flacon pour le lavage des gaz au moyen d'un courant d'eau. — M. le Dr RAIKOW (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 733). — Ce flacon laveur est représenté par la figure ci-dessous ; il est muni de deux tubes latéraux *p* et *q* ; *p* est relié à un courant d'eau au moyen d'un tube en caoutchouc ; *q* est le tube de sortie, qui porte un tube de caoutchouc muni d'une pince permettant de régler la hauteur du niveau de l'eau dans le flacon *f*.

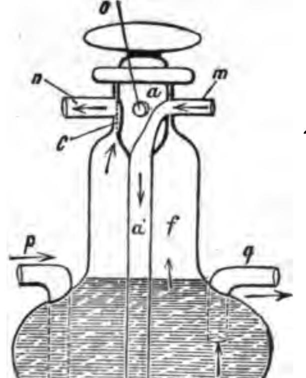


Fig. 1. — Flacon pour le lavage des gaz au moyen d'un courant d'eau.

Le gaz arrive par *a'* et se trouve toujours en contact avec de l'eau fraîche. La construction du bouchon de ce flacon est analogue à celle de l'appareil du même auteur précédemment décrit.

Fig. 2. — Coupe du col du flacon pour le lavage des gaz.

La figure 2 montre la coupe horizontale du col du flacon.

L'appareil qui vient d'être décrit fonctionne de la manière suivante : le gaz arrive par *ma'*, pénètre dans l'eau et s'échappe ensuite par *n*, après avoir suivi l'espace *c*. En tournant le bouchon de 45°, le tube de communication *a* relie les deux ajutages *m* et *n*, et le gaz ne fait alors que traverser le bouchon.

Ce nouveau flacon peut servir aussi comme flacon laveur ordinaire ; il suffit, pour cela, de relier ensemble, au moyen d'un tube en caoutchouc, les deux tubulures *p* et *q*.

Dosage de l'acide succinique dans les vins et observations sur la détermination des acides malique et lactique. — M. R. KUNZ (*Zeits. f. Untersuchung d. Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 721). — 150 cc. de vin sont évaporés au bain-marie à 100 cc. et additionnés, après refroidissement, de 4 gr. de baryte hydratée pulvérisée (5 gr. pour les vins rouges), qu'on dissout en agitant ; on ajoute ensuite 3 cc. d'une solution de chlorure de baryum au 1/9 ; on amène le tout au volume de 150 cc. et l'on filtre ; 100 cc. du filtratum sont chauffés au réfrigérant à reflux pendant 10 minutes environ ; durant cette opération, le liquide mousse assez fortement, surtout au début ; après refroidissement, on fait passer de l'acide carbonique, puis le contenu de la fiole est transvasé dans une capsule, pour être évaporé au bain-marie à consistance sirupeuse ; les parties qui restent adhérentes dans la fiole sont dissoutes par l'addition de

2 à 3 gouttes d'HCl ; le résidu de l'évaporation est repris par 20 cc. d'eau et additionné de 80 cc. d'alcool à 95° ; après un repos de 1 à 2 heures, le précipité formé est filtré à la trompe, lavé à l'alcool, puis enlevé du filtre au moyen d'une spatule de platine pour être replacé dans la capsule ; on facilite l'opération en lavant avec un peu d'eau chaude ; le précipité est mis en suspension avec 50 cc. d'eau ; on ajoute 15 cc. de SO^4H^2 dilué au 1/4, et l'on chauffe au bain-marie ; dans la solution chaude on fait couler, d'abord par petites quantités, une solution à 5 p. 100 de permanganate de potasse, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration rouge sombre persistant pendant 3 à 5 minutes à chaud ; l'excès de permanganate est détruit par un peu de sulfate ferreux, et l'on évapore à 50 cc. le liquide, avec l'oxyde de manganèse qui s'est formé par l'oxydation ; la liqueur ainsi obtenue est transvasée, avec son précipité, dans un appareil d'extraction de Schacherl d'une contenance d'environ 100 cc., et l'on épuise avec l'éther lavé à l'eau et exempt d'alcool ; après 14 à 16 heures d'extraction, on distille l'éther, et l'on dissout le résidu de l'extraction dans un peu d'eau chaude; on filtre après refroidissement sur un petit filtre mouillé, en recueillant dans une capsule de platine le filtratum, qu'on évapore à siccité au bain-marie.

L'acide succinique ainsi obtenu est dissous et titré au moyen d'une liqueur sodique N/10 en présence de la phénolphtaléine.

Comme des traces de SO^4H^2 peuvent être entraînées pendant l'extraction et que, d'autre part, des traces d'acide acétique peuvent être retenues dans les cristaux, il est nécessaire de faire un dosage de l'acide succinique à l'état de sel d'argent. Dans ce but, la solution titrée est additionnée de 20 à 25 cc. de liqueur décime d'argent, et l'on amène le liquide au volume de 100 cc. ; après agitation, on filtre, et, dans 50 cc. du filtratum, on titre l'argent en excès, comme dans le dosage du chlore par le procédé Volhard, en solution nitrique, avec l'alun de fer et le sulfocyanure d'ammonium N/10 ; 1 cc. de liqueur décime d'argent correspond à 0,0059 d'acide succinique,

Le procédé décrit repose sur l'insolubilité absolue du succinate de baryte dans l'alcool à 95°, sur la destruction complète, par le permanganate de potasse en solution sulfurique, des acides tartrique et malique et des corps extractifs qui se trouvent en même temps dans le précipité barytique, et sur l'extraction facile et à peu près quantitative de l'acide succinique de sa solution aqueuse par l'éther pur.

L'auteur s'est convaincu qu'il n'y a pas à craindre de perte d'acide succinique par l'addition d'hydrate de baryte au vin débarrassé d'alcool et refroidi ; d'autre part, cette addition précipite une quantité notable de corps extractifs, ce qui facilite l'oxydation ultérieure.

L'ébullition de la solution barytique au réfrigérant à reflux a pour but de saponifier l'éther succinique, s'il en existe.

Lors de la précipitation des sels de baryte par l'alcool, on entraîne encore des corps extractifs, de sorte qu'il faut employer, pour l'oxydation, des quantités très variables de permanganate, selon l'extrait et l'acidité du vin analysé ; ordinairement, on emploie de 20 à 40 cc. de solution à 5 p. 100, et même davantage pour les vins rouges.

L'emploi d'un grand excès de permanganate de potasse n'entraîne pas de perte d'acide succinique, celui-ci n'étant pas modifié dans les conditions où l'on opère ; l'auteur cite des essais qui démontrent cette résistance de l'acide succinique au permanganate. Il s'est également assuré que l'oxydation des corps extractifs contenus dans le précipité barytique ne forme pas d'acide succinique. En résumé, le procédé d'oxydation est applicable à tous les vins qui ne contiennent pas plus de 0,2 à 0,3 p. 100 de sucre.

L'auteur a aussi étudié le procédé de dosage indiqué par Rau; dans cette méthode, le nitrate de baryum ne peut précipiter totalement les acides succinique et malique, parce que ceux-ci existent dans le vin à l'état libre ; mais, même en neutralisant préalablement, il n'a pas obtenu de résultats satisfaisants.

M. R. Kunz a appliqué son procédé à l'étude de quelques vins; dans 17 échantillons provenant de Klosterneuburg, il a trouvé de 0,0838 à 0,1150 d'acide succinique p. 100 de vin ayant des teneurs en alcool de 8° 52 à 9° 7 ; dans 7 autres échantillons, provenant de Krems, il a trouvé de 0,0602 à 0,0985 p. 100 d'acide succinique pour 7° 66 à 8° 21 d'alcool.

Le rapport alcool : acide succinique dans les vins est aussi variable que le rapport alcool : glycérine.

L'auteur a fait des essais ayant pour but de déterminer l'influence de la race de levure sur les quantités d'acide succinique produites par la fermentation de solutions sucrées stérilisées ; dans les fermentations pures, les rapports alcool : glycérine et alcool : acide succinique sont beaucoup plus faibles que dans les fermentations avec les levures pressées du commerce.

Dosage de l'acide malique. — Le procédé de dosage de l'acide malique repose sur la transformation quantitative de cet acide en acide fumarique par l'hydrate de soude à 120-130 degrés ; au précipité des acides organiques du vin obtenu en traitant 100 ou 50 cc. de vin par la baryte et l'alcool, on ajoute 10 cc. de solution de carbonate de soude au 1/9 et 10 cc. de solution de soude au 1/9 ; après évaporation au bain-marie, on porte la capsule et le résidu à l'étuve ; on sèche et l'on chauffe pendant trois heures à 120-130 degrés ; le mélange est alors dissous dans HCl dilué ; la solution, additionnée d'hydrate de potasse jusqu'à réaction alcaline, est amenée à 150 cc. et filtrée ; 100 cc. sont acidifiés par HCl et

épuisés par l'éther dans un appareil de Schacherl ; on obtient les acides fumarique et succinique, dont on détermine la quantité par titrage ; après destruction de l'acide fumarique par le permanganate de potasse, on dose l'acide succinique, qu'on retranche du résultat précédent.

Dosage de l'acide lactique. — L'auteur a étudié à nouveau le procédé de dosage de l'acide lactique qu'il a précédemment indiqué (1). Mœslinger avait attiré l'attention sur l'action de l'hydrate de baryte sur le sucre, action pouvant donner lieu à la formation d'une certaine proportion d'acide lactique. L'auteur n'a pu constater cette formation, mais il trouve l'objection fondée, parce que, lors de l'extraction éthérée, il passe de petites quantités de sucre inverti dans l'éther ; pour supprimer cette cause d'erreur, l'acide obtenu après l'extraction est traité par le carbonate de baryum, ce qui évite la formation de combinaisons sucro-barytiques.

Partheil dit avoir constaté, pendant la distillation avec la vapeur surchauffée, une décomposition des lactates par SO^4H^2 ; il a mesuré l'oxyde de carbone formé et attiré l'attention sur la volatilisation de l'acide lactique dans le courant de vapeur d'eau; l'auteur fait remarquer qu'il a recommandé un appareil garni à moitié de perles de verre et qu'avec ce dispositif la perte d'acide lactique est réduite de plus de moitié ; cependant, en présence de l'acide acétique, la volatilisation de l'acide lactique est plus importante, mais elle n'atteint pas le degré constaté par Partheil dans ses essais de distillation.

E. S.

Dosage de la cellulose et de la lignine dans les fourrages. — M. J. KŒNIG (*Zeits f. Untersuch. der Nahrungs- und Genussmittel*, 1903, p. 769). — L'auteur fait d'abord remarquer que, dans les analyses de fourrages, le chiffre porté à la rubrique *corps extractifs non azotés* comprend des corps très divers; de plus, ce chiffre varie suivant l'importance des erreurs qui entachent les autres dosages ; il ajoute qu'il serait intéressant de doser les pentosanes, mais qu'il ne faudrait faire figurer ce résultat dans l'analyse que dans le cas où ces corps ne se trouveraient pas déjà compris dans les autres déterminations ; c'est ce qui arrive, en effet, lorsqu'on dose la cellulose brute en traitant le fourrage par SO^4H^2 à 1.25 p. 100, puis par la lessive de potasse diluée ; la cellulose ainsi obtenue retient une plus ou moins grande partie des pentosanes, qui peut atteindre 50 p. 100.

L'auteur a trouvé un procédé de dosage de la cellulose brute qui donne un produit presque absolument exempt de pentosanes.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 430.

Ce procédé consiste à traiter le fourrage par la glycérine (D = 1.23) contenant 2 p. 100 de SO^4H^2 ; on prend 3 gr. de fourrage (renfermant de 5 à 14 p. 100 d'eau), qu'on mélange dans une fiole ou une capsule avec 200 cc. de glycérine additionnée d'acide sulfurique comme il vient d'être dit; après avoir malaxé, pour bien répartir la prise d'essai, on fait bouillir au réfrigérant à reflux à 133-135 degrés, ou bien on chauffe à l'autoclave à 137 degrés (3 atmosphères) pendant une heure ; après refroidissement, on dilue à 400 ou 500 cc. ; on fait bouillir encore une fois, et l'on filtre à chaud sur un filtre d'amiante ou sur un creuset de Gooch ou encore sur une plaque de porcelaine perforée, en activant la filtration au moyen du vide ; le résidu est lavé avec environ 400 cc. d'eau bouillante ; puis, comme dans le procédé ordinaire, on le traite par l'alcool chaud et finalement par un mélange chaud d'alcool et d'éther, jusqu'à ce que le filtratum s'écoule absolument incolore ; on dessèche à 105-110 degrés jusqu'à poids constant; on pèse ; on calcine et l'on pèse à nouveau ; la différence entre les deux pesées donne la quantité de cellulose brute

L'auteur a étudié l'influence que peuvent exercer sur ce dosage les variations dans les quantités de glycérine et d'acide, ainsi que dans la durée du chauffage, et il a constaté : 1° que, pour dissoudre régulièrement les pentosanes dans toutes les plantes, une température de 120 à 130 degrés est insuffisante ; la plus convenable est de 130 à 137 degrés ; 2° entre 1 et 3 p. 100 de SO^4H^2 dans la glycérine, le degré d'acidité a moins d'influence sur la dissolution des pentosanes que la durée de l'action ; 3° 100, 150 et 200 cc. de glycérine pour 3 gr. de substance agissent à peu près aussi bien à une même température. Les quantités de 200 cc. de glycérine et 2 p. 100 de SO^4H^2 pour 3 gr. de substance paraissent les plus convenables, le poids spécifique de la glycérine étant de 1.230 ; lorsque la concentration de la glycérine dépasse ce degré, la membrane cellulaire, et avec elle la cellulose vraie, sont d'autant plus fortement et rapidement attaquées que le point d'ébullition de la glycérine est plus élevé. La durée de l'action peut être fixée à une heure en moyenne, à partir du moment où l'on atteint 131-133 degrés par ébullition ou 137 degrés à l'autoclave ; 4° le chauffage à l'autoclave donne des résultats plus concordants que l'ébullition, et c'est celui-là qu'on doit préférer.

En général, les résultats obtenus par l'ancien et le nouveau procédé concordent assez bien ; les pentosanes qui accompagnent la cellulose brute dans le premier sont remplacées, dans le second, par de la substance cuticulaire ou de la lignine, avec des nucléines ; la cellulose brute obtenue par le procédé à la glycérine est plus colorée et contient plus de carbone et d'azote ; ce traitement dissout moins de lignine que les deux épuisements à l'acide

et à la potasse. Dans un cas comme dans l'autre, on n'a pas de cellulose pure.

L'auteur détruit la lignine contenue dans la cellulose brute obtenue par son procédé en mettant à profit la facilité avec laquelle elle s'oxyde ; l'ammoniaque et le peroxyde d'hydrogène permettent de réaliser cette oxydation ; le chlore, l'hypobromite de soude même étendu, les alcalis fixes à faible concentration, attaquent la cellulose pure.

La cellulose obtenue par le procédé décrit ci-dessus est introduite dans une fiole d'un litre ; on ajoute 100 cc. de peroxyde d'hydrogène à 3 ou 4 p. 100 en poids et 5 cc. d'ammoniaque à 24 p. 100 ; lorsque le dégagement d'oxygène est terminé, on remet du peroxyde et de l'ammoniaque en même quantité, et l'on répète cette opération quatre fois pour les fourrages contenant peu de substance cuticulaire et six fois pour les produits qui en contiennent davantage ; dans tous les cas, le peroxyde d'hydrogène et l'ammoniaque doivent être ajoutés en quantité suffisante pour que la matière insoluble soit blanche ; on peut laisser agir le mélange oxydant assez longtemps sans avoir à craindre de dissoudre la cellulose ; lorsque la décoloration est obtenue, on chauffe pendant 1 à 2 heures au bain-marie, et l'on peut alors filtrer, si l'on a employé du peroxyde d'hydrogène pur ; si l'on a employé de l'eau oxygénée contenant de l'aluminium, il se précipite, par l'addition d'ammoniaque, de l'hydrate d'alumine, qui rend la filtration difficile et même parfois impossible ; il faut, dans ce cas, chauffer pendant quelque temps au bain-marie pour chasser l'ammoniaque, acidifier par HCl et chauffer jusqu'à dissolution complète de l'alumine ; on peut alors décanter le liquide limpide, filtrer et laver ; il faut encore faire passer un peu d'ammoniaque diluée sur le résidu insoluble, afin de redissoudre les corps humiques qui ont pu résulter de l'oxydation et que l'acide a précipités.

La lignine contenue dans les différents fourrages n'a pas une composition constante ; celle du son de froment et du foin contient plus de carbone. E. S.

Recherche du mercure dans l'urine. — M. H. OPPENHEIM (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 431). — L'auteur recommande le procédé de Jolles et le mode opératoire suivant : 150 à 200 cc. d'urine sont additionnés de 5 à 10 cc. d'HCl concentré et de 1 à 2 gr. de chlorate de potasse ; en l'absence d'albumine, l'addition de chlorate de potasse peut être supprimée ; on fait bouillir doucement, en remplaçant au fur et à mesure l'eau qui s'évapore, jusqu'à disparition du chlore libre, ce qu'on reconnaît à ce qu'une épreuve refroidie ne colore plus en violet l'iodure de zinc amidonné ; on plonge alors dans la solution une plaque de platine dorée par galvanoplastie, d'envi-

ron 8 centim. de longueur sur 8 centim. de largeur. Avant l'essai, la plaque est chauffée au bain-marie, pendant un quart d'heure, avec un peu d'AzO^3H au quart, et cette solution est concentrée pour servir de liquide de contrôle ; dans le bécher qui contient la plaque, on ajoute de 2 à 3 gr. de chlorure de zinc et HCl concentré, jusqu'à ce que le liquide s'éclaircisse, et l'on maintient le tout à une douce ébullition ; la plaque est ensuite retirée, lavée à l'eau et placée dans une capsule ; on la recouvre d'AzO^3H au quart ; on chauffe au bain-marie, jusqu'à réduction du volume de l'acide à 4 cc. ; on transvase dans un tube à essai ; on refroidit, et l'on ajoute 3 à 4 cc. de solution d'hydrogène sulfuré fraîchement préparée ; on traite le liquide de contrôle de la même façon, et l'on compare ; en présence du mercure, le premier tube prend une coloration jaune-brun d'autant plus intense que la proportion de mercure est plus élevée. E. S.

Essai de l'huile de foie de morue. — M. WIEBELITZ (*Pharm. Zeitung*, 1903, p. 363). — La Pharmacopée allemande indique plusieurs réactions et certains caractères qui permettent de faire l'essai de l'huile de foie de morue ; l'auteur a procédé à des vérifications qui lui ont donné les résultats suivants :

D'après la Pharmacopée en question, si l'on additionne quinze gouttes d'huile de foie de morue de 3 gouttes d'AzO^3H fumant, il se forme une coloration rose-feu, qui passe bientôt au jaune-citron. M. Wiebelitz a constaté que, avec des huiles non récentes, le changement de teinte ne se produit souvent qu'au bout de quelques heures ; avec des huiles préparées depuis plus d'un an, la teinte reste jaune-brun et ne passe pas au jaune.

En second lieu, d'après la Pharmacopée allemande, l'huile de foie de morue ne doit pas se solidifier, même au bout de 2 jours, lorsqu'on mêle 2 cc. d'huile, 1 cc. d'AzO^3H et 1 cc. d'eau ; cette réaction exclut la présence de l'oléine, et, par suite, l'addition d'huiles riches en oléine (huile de sésame, d'olive, etc.). M. Wiebelitz estime qu'il convient de se montrer moins rigoureux dans cet essai, attendu qu'on rencontre des huiles authentiques qui subissent un commencement de solidification.

D'après la Pharmacopée allemande, l'indice d'iode de l'huile de foie de morue varie de 140 à 152 ; d'après M. Wiebelitz, certaines huiles authentiques ont un indice d'iode qui peut s'élever à 156 ; on pourrait prendre ce chiffre comme limite supérieure.

Quant à l'indice de saponification (196), que donne la Pharmacopée allemande, il est exact.

Dosage gazométrique de l'acide formique et des formiates. — M. WEGNER (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 427). — L'acide formique est dédoublé par l'action de SO^4H^2

concentré en eau et oxyde de carbone ; c'est cette réaction que l'auteur met à profit. Un faible volume de solution de formiate est traité par une assez grande quantité de SO^4H^2 concentré, et la réaction est favorisée en chauffant à 180 degrés ; les gaz passent ensuite dans SO^4H^2 à la même température, et l'oxyde de carbone est finalement mesuré sur de la lessive de potasse ; un courant d'acide carbonique purge préalablement l'appareil de l'air qu'il contient et sert ensuite pour entraîner dans le mesureur la totalité de l'oxyde de carbone. Il faut chasser, en chauffant, la vapeur d'eau qui se condense dans le tube qui réunit le ballon de réaction au ballon laveur à acide, parce qu'il s'échappe toujours, au début de l'opération, un peu d'acide formique, qui doit être décomposé dans l'acide chaud du flacon laveur.

Si la solution à analyser contient de l'acide oxalique, on sépare celui-ci par précipitation ; si elle renferme des acides tartrique, citrique et malique, on sépare l'acide formique par distillation. L'acide acétique et les acides minéraux volatils ne gênent pas le dosage. Cependant, la présence de nitrites peut causer une erreur, parce que SO^4H^2 donne du bioxyde et du protoxyde d'azote. Pour éviter cet inconvénient, on utilise la propriété du nitrite d'ammonium de se décomposer à la température de l'ébullition en eau et azote ; la solution à analyser est additionnée de chlorure d'ammonium et portée à l'ébullition pendant une heure au réfrigérant à reflux ; après refroidissement, il ne reste qu'à traiter par l'acide.

E. S.

Essai de la formaldéhyde en solution. — M. H. SCHIFF (*Chemiker Zeit.* 1903, n° 2). — Pour doser le formol, l'auteur utilise la réaction suivante :

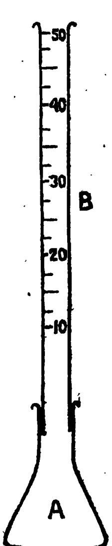
$$2\ AzH^4Cl + 3\ CH^2O + 2\ KOH = Az^2(CH^2)^3 + 2\ KCl + 5\ H^2O$$

Il n'est pas indispensable que la solution de chlorhydrate d'ammoniaque soit d'une concentration déterminée, mais cela est préférable lorsqu'on a un certain nombre de dosages à faire simultanément. La méthode de dosage se pratique de la manière suivante :

Dans un ballon jaugé de 200 cc., on introduit 10 gr. de la formaldéhyde à essayer (à 38 à 40 p. 100) ; on complète avec de l'eau le volume de 200 cc., après avoir exactement neutralisé ; d'autre part, on dissout 0 gr. 50 de chlorhydrate d'ammoniaque dans 3 à 4 cc. d'eau ; on neutralise exactement cette solution, si elle n'est pas neutre, et on l'additionne de 10 cc. de la solution de formaldéhyde ; on titre alors par la potasse caustique normale, en présence de quelques gouttes de teinture de tournesol, comme s'il s'agissait d'un simple titrage acidimétrique. La potasse se transforme en chlorure de potassium, suivant la réaction préci-

tée, jusqu'à ce qu'une goutte en excès fasse virer au bleu. Si l'on veut opérer en volumes, au lieu d'opérer en poids, on prend 10 cc. de la liqueur à essayer, au lieu de 10 gr., et l'on procède exactement de la même façon; chaque cc. de potasse normale correspond à 0 gr. 045 de formaldéhyde. C. F.

Appareil pour déterminer l'huile minérale dans un mélange d'huiles minérale et végétale. — MM. YOUNG et BAKER (*Chemical News*, août 1902, p. 51). — Les auteurs emploient l'appareil représenté par la figure ci-contre, qui permet de déterminer exactement la proportion d'huile minérale contenue dans un mélange d'huiles végétale et minérale Sur une fiole A, est rodé un tube de verre B, exactement gradué et contenant 60 cc. de liquide : la graduation est faite en 1/10 de cc.



Pour opérer une détermination. on verse 50 cc. d'huile dans la fiole ; on ajoute un excès de potasse alcoolique, puis on chauffe au bain-marie, après avoir préalablement muni la fiole d'un réfrigérant à reflux, ou plus simplement d'un tube de verre assez long, qui peut lui-même être rodé sur la fiole.

Lorsque la saponification est complète, la fiole est réunie au tube B, et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'huile non saponifiée s'élève dans le tube gradué; on lit alors le volume. Soit V celui-ci; la proportion centésimale d'huile minérale sera donnée par la formule $\frac{V}{30} \times 100$.

Recherche du curcuma dans la rhubarbe. — M. G. GRIGGI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1903, p. 45.) — Mélanger exactement au mortier 1 gr. de poudre de rhubarbe et 0 gr. 10 d'acide borique en poudre fine ; mettre le mélange dans une capsule à fond plat et le mouiller avec SO^4H^2 dilué ; chauffer très légèrement; la rhubarbe pure brunit à peine ; en présence du curcuma, on obtient une coloration rouge-pourpre foncé, due à la transformation de la curcumine en rosocyanine ; après refroidissement, l'addition d'ammoniaque donne, avec la rosocyanine, une coloration bleue fugace, passant au gris sale.

A. D.

Dosage de la cantharidine dans les cantharides. — M. SING (*American journal of pharmacy*, 1903, p. 185). — Traiter 25 gr. de poudre de cantharides par 10 cc. d'AzO^3H et 200 cc.

d'eau ; évaporer à siccité, en ajoutant un peu de plâtre, et épuiser le résidu par le chloroforme. Ce dissolvant abandonne des cristaux souillés par une petite quantité d'une matière jaune huileuse, que l'éther enlève facilement ; on fait recristalliser la cantharidine.

Des cantharides du Japon ont donné, par cette méthode, 1.9591 p. 100 de cantharidine fusible à 207-210 degrés.

A. D.

Recherche de la choline dans le cognac. — M. H. STRUVE (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1902). — D'après l'auteur, le vin renferme de la choline, qu'on doit retrouver dans le cognac véritable. On sépare, par distillation, l'alcool de 50 cc. de cognac ; ou ajoute au résidu, dans une capsule de porcelaine, quelques gouttes de SO^4H^2 dilué, puis, après quelque temps, de la chaux vive ou de l'oxyde de plomb ; on évapore à siccité ; on épuise le résidu par l'alcool à 97° ; on évapore la solution alcoolique, et l'on dissout le résidu jaunâtre dans un peu d'eau ; on en évapore une partie sur un porte-objet ; on ajoute une goutte de solution d'iode ; on recouvre d'un couvre-objet, et l'on examine au microscope. En présence de la choline, il se forme des cristaux caractéristiques, qui disparaissent après quelque temps.

BIBLIOGRAPHIE

Chaux, ciments et mortiers, par ED. CANDLOT, ingénieur, directeur de la Compagnie parisienne des ciments Portland artificiels. 1 vol. de 190 pages, avec 51 figures, de l'*Encyclopédie scientifique des Aide-mémoire* (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs), prix : 2 fr. 50. — La fabrication des chaux et des ciments prend, depuis quelques années, un développement de plus en plus grand ; des applications du ciment Portland, de jour en jour plus nombreuses, ont conduit à la construction d'usines importantes en France et à l'étranger ; en Allemagne notamment et aux Etats-Unis, cette industrie a pris un essor considérable.

Les constructeurs qui ont à employer constamment les produits hydrauliques manquent souvent de notions précises sur leur mode de fabrication et sur leurs qualités ; le volume de M. Candlot, dans lequel se trouvent résumés les procédés de fabrication, les caractères distinctifs et les essais des ciments et des chaux hydrauliques, pourra donc leur rendre des services.

L'ouvrage est divisé en quatre parties : la première traite des chaux hydrauliques ; la deuxième, des ciments naturels et artificiels ; la troisième, des mortiers, et la quatrième, de l'essai des ciments, des chaux et des sables. C'est cette dernière qui intéressera plus spécialement les chimistes analystes. L'auteur y a reproduit les règles qui ont été établies par la Commission française des méthodes d'essais pour effectuer le contrôle des produits hydrauliques.

En annexes on trouvera les cahiers des charges types qui viennent d'être élaborés par une Commission nommée par le Ministre des travaux publics et qui sont les seuls actuellement en vigueur dans toute la France.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1904. — (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris), prix : 1 fr. 50. — Cet annuaire, qui renferme les nombreux documents que connaissent nos lecteurs, contient, cette année, les notices suivantes : *Explication élémentaire des marées*, par M. P. Hatt, et *Sur la conférence géodésique internationale tenue à Copenhague en août 1903*, par M. Bouquet de la Grye.

Travaux pratiques de chimie organique. Méthode de préparation des substances organiques enseignées au laboratoire de l'Université de Genève, par F. Ullmann, assistant au laboratoire de chimie organique (Vve Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Un volume de 192 pages, avec 23 figures. Prix du volume cartonné : 6 fr.

Cet ouvrage résume en un nombre restreint de pages les observations pratiques que M. Ullmann a pu réunir dans ses fonctions de chef de travaux de chimie organique au laboratoire du célèbre Grache de l'Université de Genève.

Ce qui distingue ce petit volume des ouvrages analogues, c'est qu'il renferme une partie théorique permettant à l'étudiant, avant de commencer une opération, de s'orienter dans un sujet nouveau pour lui et d'aborder la préparation en toute connaissance de cause.

Enfin, de nombreuses figures, exécutées avec soin, ajoutent encore à la clarté du texte.

En résumé, livre utile et d'un usage quotidien au laboratoire.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

INGÉNIEUR CHIMISTE très jeune, pourvu des meilleures références théoriques et pratiques, accepterait situation à l'étranger (Extrême-Orient ou Amérique) ; voyage d'exploration, mission scientifique. Connaît parfaitement chimie technologique et industrie des fermentations. Esprit d'initiative développé : grande puissance de travail ; connaît parfaitement la langue anglaise. — Ecrire : Pyrane, Syndicat des chimistes, 45, rue de Turenne (Paris).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse de l'étain marchand ; dosage rapide du tungstène et du fer qu'il contient,

Par MM. L. et G. Campredon.

Plomb, fer, manganèse, zinc. — Attaquer, dans une fiole en forme de poire de 750 cc., 10 gr. de métal par l'eau régale faible (10 cc. d'AzO^3H et 80 cc. d'HCl) ; après complète dissolution, ajouter de la soude jusqu'à neutralisation et ensuite un excès de polysulfure de sodium ; chauffer au bain-marie pendant deux heures, de manière à rassembler les sulfures insolubles ; laisser déposer pendant 12 heures ; filtrer sur un filtre sans plis ; laver à l'eau chaude chargée de sulfure de sodium ; percer le filtre et faire tomber les sulfures dans un vase de bohême, au moyen d'un jet de pissette ; laver le filtre avec 20 cc. d'AzO^3H bouillant et trois fois à l'eau chaude ; chauffer jusqu'à dissolution des sulfures dans l'AzO^3H et ajouter 10 cc. de SO^4H^2 à 50 p. 100 ; évaporer à fumées blanches ; reprendre par l'eau ; chauffer, de manière à dissoudre les sulfates solubles ; laisser refroidir ; filtrer le sulfate de plomb, qui est lavé à l'eau froide, additionnée de 5 p. 100 de SO^4H^2 ; dissoudre sur filtre le sulfate de plomb par l'acétate d'ammoniaque chaud, en recueillant la liqueur dans une fiole de 250 cc. ; précipiter le plomb par le bichromate de potasse ; laisser déposer pendant six heures ; filtrer sur filtres tarés ; sécher à 100 degrés et peser.

$$PbCrO^4 \times 0,64 = Pb.$$

La liqueur, séparée du sulfate de plomb, est additionnée, après neutralisation, de 3 cc. d'HCl par 100 cc. et soumise à un courant lent d'hydrogène sulfuré, pour séparer l'étain entraîné, ainsi que le cuivre qui n'a pas été dissous par le sulfure de sodium ; laisser déposer pendant 12 heures ; filtrer ; laver à l'eau chlorhydrique (à 3 p 100) chargée d'hydrogène sulfuré ; porter le liquide à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré ; laisser refroidir ; ajouter 2 à 3 cc. de brome et précipiter par l'ammoniaque en excès ; recueillir les oxydes de fer et de manganèse sur un filtre sans cendres ; laver à l'eau bouillante ; sécher et calciner.

Le manganèse est séparé du fer par les moyens habituels, et les deux métaux sont dosés séparément.

Le filtratum est additionné de 4 à 5 cc. de sulfure de sodium, et, après avoir laissé déposer pendant deux heures, s'il

s'est formé un précipité de sulfure de zinc, ce dernier est recueilli et dosé.

Arsenic, antimoine, cuivre. — Attaquer, dans une fiole en forme de poire de 1 litre, 10 gr. d'étain par l'eau régale (30 cc. d'AzO^3H et 60 cc. d'HCl) ; après avoir chassé AzO^3H, rendre légèrement alcalin par la soude et ajouter 50 gr. d'acide oxalique ; porter le volume à 750 cc. environ ; chauffer à l'ébullition et faire passer pendant 2 heures un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide maintenu chaud par un bain-marie.

Les sulfures formés étant rassemblés, filtrer ; laver à l'eau chaude chargée d'hydrogène sulfuré et d'acide oxalique.

Le précipité est mis à digérer dans une solution chaude de soude (10 cc.), de manière à dissoudre les sulfures d'arsenic et d'antimoine et le peu de sulfure d'étain entraîné ; opérer avec soin cette dissolution, en employant le moins possible de soude, de manière à ne pas dissoudre le sulfure de cuivre

Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, séché, calciné, et le cuivre est titré par l'hyposulfite de soude ou colorimétriquement, s'il est en très faible quantité.

La solution de soude est rendue fortement acide par 50 cc. d'HCl, et le sulfure d'arsenic est recueilli sur filtres tarés, lavé à l'eau chlorhydrique, à l'alcool, à l'éther, au sulfure de carbone et de nouveau à l'éther ; les filtres sont séchés à 100 degrés et pesés.

$$As^2S^3 \times 0,61 = As.$$

Si le sulfure d'arsenic était abondant, on pourrait le redissoudre par la potasse, peroxyder par le brome, évaporer à très faible volume et précipiter par la mixture magnésienne en liqueur très concentrée.

Le liquide très acide, séparé du sulfure d'arsenic, est neutralisé par la soude, acidifié par 10 gr. d'acide oxalique et porté à l'ébullition ; l'antimoine est séparé de l'étain par l'hydrogène sulfuré à chaud.

Soufre. — Attaquer 10 gr. d'étain par 100 cc. d'HCl fort, en faisant passer les gaz qui se dégagent dans deux flacons de Durand, renfermant chacun 100 cc. d'acétate de zinc ; l'attaque se fait à chaud et demande 3 à 4 heures. Il est indispensable de mettre plusieurs flacons à acétate de zinc, le contenu du premier devenant très acide par HCl entraîné ; le sulfure de zinc se forme dans le deuxième ; un flacon témoin, placé à la suite, montre que tout l'hydrogène sulfuré est bien absorbé.

Le sulfure de zinc est titré par l'iode et l'hyposulfite de soude, comme pour les aciers.

Phosphore. — Attaquer 1 gr. 25 de métal par l'eau régale (10 cc. d'AzO^3H et 20 cc. d'HCl) ; évaporer ; reprendre par 10 cc. d'HCl au demi ; verser dans un ballon jaugé de 250 cc. et faire passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain ; compléter le volume à 250 cc.; filtrer et prendre 200 cc , qui correspondent à 1 gr. ; chauffer pour chasser l'hydrogène sulfuré ; ajouter 10 cc. d'AzO^3H ; évaporer à 15 cc.; neutraliser par l'ammoniaque ; acidifier légèrement par AzO^3H et verser dans une fiole en poire contenant 40 cc. de liqueur molybdique portée à 60 degrés ; laisser déposer pendant deux heures à 40 degrés ; filtrer sur filtres tarés ; sécher et peser.

Tungstène, oxyde d'étain. — Mettre à digérer, à froid, 25 gr. d'étain dans un ballon de 1 litre, avec un poids de perchlorure de fer correspondant à 40 gr. de fer métallique, le perchlorure étant aussi peu acide que possible ; agiter fréquemment pendant 24 heures ; lorsque tout l'étain est dissous et qu'il ne reste plus qu'une poudre noire, très dense, décanter ; filtrer sur un petit filtre sans cendres ; laver à l'eau chaude légèrement chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de fer ; sécher ; calciner et peser.

Le précipité obtenu est fondu dans un creuset de platine avec 1 gr. de carbonate de soude, auquel on a ajouté 0 gr. 100 de nitre ; reprendre par l'eau chaude dans une capsule de porcelaine de 10 centimètres de diamètre, parfaitement vernie ; acidifier par HCl et évaporer à siccité ; reprendre par 25 cc. d'HCl au demi ; filtrer et laver à l'eau chaude chlorhydrique.

Le précipité est dissous dans l'ammoniaque ; en recevant la liqueur dans une capsule tarée, la solution de tungstate d'ammoniaque est évaporée à siccité, puis calcinée, de manière à donner de l'acide tungstique, qui est pesé.

La liqueur séparée de l'acide tungstique est traitée par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter l'étain, qui est recueilli et purifié s'il y a lieu.

Exemple d'analyse :

Plomb................	néant
Cuivre................	0,012
Fer	0,58
Arsenic...............	traces
Antimoine.............	traces
Soufre................	0,015
Tungstène	0,40
Manganèse.............	néant

Zinc.................	néant
Oxyde d'étain.........	0,040
Phosphore.............	0,010
Etain par différence....	98,943
Total............	100,000

La méthode décrite ci-dessus est le résumé et la résultante de plusieurs autres méthodes, qui ont été modifiées de manière à pouvoir opérer simultanément sur plusieurs attaques et réduire ainsi à 3 ou 4 jours la durée d'une analyse d'étain marchand.

Nota. — L'oxyde d'étain peut être dosé avec plus de précision par la variante suivante :

La poudre constituée par les impuretés de l'étain est réduite au rouge dans un courant d'hydrogène, traitée par HCl fort et filtrée ; l'étain est précipité dans la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré.

En opérant de la sorte, on évite l'évaporation à siccité et les pertes possibles de chlorure d'étain.

DOSAGE RAPIDE DU TUNGSTÈNE ET DU FER DANS L'ÉTAIN MARCHAND

Tungstène. — Attaquer 10 gr. d'étain, dans un vase de bohême, par 60 cc. d'HCl et 30 cc. d'AzO^3H ; évaporer jusqu'à ce que la liqueur puisse se prendre en gelée par le refroidissement ; reprendre par 40 cc. d'HCl au demi ; étendre à 100 cc. avec de l'eau bouillante ; filtrer, afin de séparer l'acide tungstique impur ; laver à l'eau chaude chlorhydrique ; traiter sur filtre par l'ammoniaque chaude, en recevant la liqueur dans une capsule tarée ; évaporer à siccité ; calciner avec précaution et peser.

$$WO^3 \times 0,79 = W.$$

Fer. — La liqueur, séparée de l'acide tungstique, est rendue alcaline par la soude, puis chauffée, afin de rassembler l'oxyde de fer insoluble ; le précipité, filtré sur filtre sans plis, est lavé à l'eau bouillante chargée de soude, puis à l'eau bouillante seule ; l'oxyde de fer est redissous sur filtre par 20 cc. d'HCl au demi ; le filtre est lavé trois fois à l'eau bouillante ; la liqueur provenant de la dissolution de l'oxyde de fer est étendue à 200 cc. et réduite à chaud par le bisulfite de soude ; l'acide sulfureux en excès est chassé par ébullition prolongée ; après refroidissement du liquide, le cuivre et l'étain sont séparés par un courant d'hydrogène sulfuré ; les sulfures, filtrés, sont lavés à l'eau chlorhydrique chargée d'hydrogène sulfuré ; la liqueur, portée à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, est peroxydée par

5 cc. d'AzO^3H, et le fer est précipité par l'ammoniaque ; filtrer le précipité ; laver ; calciner et peser.

$$Fe^2O^3 \times 0,7 = Fe$$

Dosage des sulfocyanures en présence de sels précipitant l'azotate d'argent,

Par M. A. Dubosc.

On peut souvent, dans l'industrie, se trouver dans la nécessité de doser la richesse en sulfocyanure de liquides contenant, en outre, divers sels précipitant l'azotate d'argent. Tel est le cas des eaux-mères résiduaires de la fabrication des prussiates par le traitement des matières Laming épuisées : ces eaux contiennent, à côté de sulfocyanures, de très notables quantités de chlorures.

Dans ces conditions, la méthode classique de titrage du sulfocyanure, par le procédé Tcherniac, à la liqueur normale d'azotate d'argent, est complètement inapplicable.

Le procédé de dosage par le sulfate cuivreux est également inexact, surtout si la liqueur contient des cyanures et des ferrocyanures ; de plus, il est fort long.

On a donc tenté de doser le sulfocyanure en transformant son soufre en acide sulfurique, puis en précipitant ce dernier par le chlorure de baryum. Du poids de sulfate de baryte obtenu, on déduit la teneur en sulfocyanure : Ebelmen, si nos souvenirs sont précis, a proposé, dans ce but, l'emploi du permanganate de potasse, additionné d'une quantité donnée d'acide sulfurique.

Excellente en théorie, cette méthode donne, dans la pratique, des résultats médiocres, et plusieurs analyses, faites sur un même échantillon, donnent des teneurs en acide sulfocyanique sensiblement différentes.

Nous avons été amenés, mon collaborateur M. Marcel Lemyre et moi, un peu inspirés par les travaux de Conroy, à rechercher un oxydant susceptible de transformer rapidement en acide sulfurique le soufre de l'acide sulfocyanique, sans toucher à l'acide cyanhydrique et sans déterminer une précipitation de soufre, comme le fait l'acide nitrique.

Les liqueurs obtenues par l'électrolyse de chlorures purs, (chlorure de sodium, chlorure de magnésium), donnent un oxydant complètement neutre et susceptible de transformer facilement et rapidement le soufre de l'acide sulfocyanique en SO^4H^2. On peut obtenir, en refroidissant convenablement l'anode pendant l'électrolyse, des liqueurs titrant de 18 à 20 gr. de chlore au litre, ce qui est très suffisant pour le dosage.

Pour doser un sulfocyanure, en présence de sels susceptibles de précipiter l'azotate d'argent, on procède alors comme suit : on prend une quantité de liqueur de sulfocyanure telle qu'on puisse obtenir un précipité de sulfate de baryum de 0 gr. 2 à 0 gr. 4.

On dissout, à froid, le sulfocyanure dans un vase de Bohême contenant environ 50 cc. d'eau, puis on ajoute à la solution 2 gr. de chlorure de baryum préalablement dissous dans 50 cc. d'eau ; on verse ensuite peu à peu, et en agitant constamment, 50 cc. de la solution électrolytique oxydante ; on laisse en contact pendant 10 minutes ; on acidifie avec 10 cc. d'HCl pur, et l'on porte à l'ébullition ; le vase est ensuite laissé en repos pendant une heure au bain-marie ; lorsque le précipité de sulfate de baryum s'est rassemblé, on décante la liqueur surnageante, et on lave par décantation à deux ou trois reprises à l'eau bouillante ; on filtre ensuite sur un filtre taré, qui est lavé à la trompe, séché, puis calciné.

En multipliant par 0,2532 le poids trouvé de sulfate de baryum, on a la teneur en acide sulfocyanique (SCAzH) du liquide essayé.

Si cette liqueur contient des sulfates, on doit, par un essai préalable, en faire le titrage, la quantité de sulfate de baryum qui leur correspond devant être retranchée du poids de sulfate de baryum trouvé après l'oxydation du soufre du sulfocyanure dosé.

S'il s'y trouve des sulfures solubles, on doit, préalablement à l'opération d'analyse, les précipiter à l'état de sulfures insolubles.

Cette méthode, simple et rapide, nous a donné des résultats excessivement concordants dans l'analyse des eaux résiduaires de la fabrication des prussiates, ainsi que dans la recherche et le dosage de l'acide sulfocyanique qui s'y trouve.

Elle est également applicable au dosage des sulfures.

Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé,

Par M. Pontio (1)
Chargé des recherches et du contrôle chimiques au Sous-Secrétariat d'Etat des Postes et Télégraphes.

La valeur commerciale d'un caoutchouc manufacturé ne dépend que de sa teneur en gomme pure. Pour apprécier cette teneur, les chimistes n'ont à leur disposition que des méthodes analytiques insuffisantes ou d'une exécution laborieuse.

(1) M. Pontio nous prie de signaler que ce travail a été publié dans la *Revue générale de chimie* du 10 janvier 1904.

Frappé de ces inconvénients, j'ai cherché à rendre simple et pratique un procédé où je mets en valeur les recherches scientifiques faites par plusieurs auteurs, notamment Carl-Otto WEBER et Rob. HENRIQUES (1).

Mes études personnelles se sont portées en particulier :

1° Sur l'établissement d'un appareil remplissant des conditions d'exactitude et de rapidité suffisantes ;

2° Sur le choix des dissolvants et le moyen de les employer pour obtenir la séparation d'une série d'éléments bien définis qui puisse permettre de contrôler la nature et la proportion de chaque groupe de ces éléments, et, par cela même, la composition du mélange ;

3° Sur la valeur du dosage en bloc des matières minérales par incinération directe dans les produits ne contenant ni cinabre, ni carbone libre ;

4° Sur un procédé de dosage du soufre sous ses différents états.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Comme Carl-Otto WEBER, j'ai séparé les éléments constitutifs du caoutchouc en quatre groupes principaux. englobant un certain nombre d'éléments ; chacun de ces groupes est désigné par le nom du dissolvant qui lui est propre :

1° *Groupe de l'alcool absolu* : soufre libre, résine, paraffine, matières grasses ;

2° *Groupe de la soude alcoolique* : factices, soufre combiné aux factices ;

3° *Groupe de la lavande-acétone* : huiles minérales, produits bitumineux ;

4° *Groupe du pétrole-benzine* : gomme et soufre combiné à la gomme, matières minérales et carbone libre.

En général, dans une analyse sommaire, ces quatre essais suffisent pour renseigner l'acheteur sur la valeur du produit, et, suivant la nature de la gomme, on peut limiter les essais : 1° aux groupes de l'alcool et du pétrole, pour les gommes naturelles non mélangées ; 2° aux groupes de l'alcool, de la soude alcoolique et du pétrole, pour les caoutchoucs rouges et blancs ; 3° aux groupes de l'alcool, de la soude alcoolique, de la lavande et du pétrole, pour les caoutchoucs gris et noirs ; on complète l'analyse par le dosage de l'eau d'interposition, dosage qui se fait sur un échantillon à part. Nous verrons, par la suite, qu'on peut encore

(1) *Monit. scient.*, sept. 1903, août 1894 et nov. 1899.

remplacer le 4e essai par un dosage direct des matières minérales, en soumettant le produit à une calcination modérée ; on a alors la gomme et le soufre de vulcanisation par différence.

Si cependant on soupçonne, dans le mélange, la présence du cinabre ou du carbone libre, le dosage des matières inertes doit se faire en soumettant à l'action du pétrole et de la benzine l'échantillon préalablement débarrassé des éléments des trois premiers groupes.

Remarques.

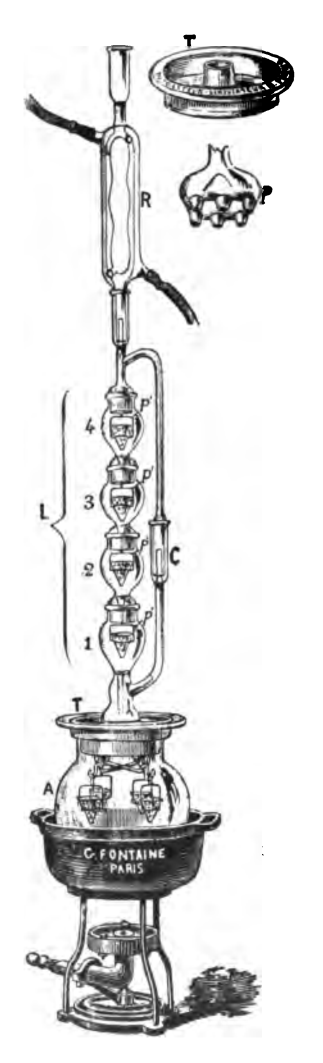
L'emploi de l'alcool absolu, pour le dosage par différence du soufre libre et des résines dans le caoutchouc, auquel, jusqu'ici, aucun auteur n'a fait allusion, bien probablement à cause du peu de solubilité du soufre dans ce solvant, m'a permis de mettre à profit ce degré de solubilité que j'ai reconnu plus que suffisant pour séparer nettement le soufre libre du soufre qui est combiné, soit aux factices, soit à la gomme.

D'après Payen et d'après mes expériences personnelles, 100 parties d'alcool anhydre, à l'ébullition, dissolvent en poids 0 gr. 425 de soufre. Or, 700 cc. ou 555 gr. d'alcool absolu (quantité nécessaire pour le dosage simultané des résines et du soufre libre et pour quatre prises d'essai de 0 gr. 500 de caoutchouc, soit 2 gr.), peuvent dissoudre 2 gr. 360 de soufre, ce qui correspond à 0 gr. 590 de soufre par prise d'échantillon, poids supérieur au poids total de la matière soumise à l'analyse. Comme, en général, un caoutchouc souple manufacturé contient moins de 10 p. 100 (moyenne 3 p. 100) de soufre, sur lesquels 2/3 environ se sont combinés, il reste une marge importante pour le dosage du soufre libre restant, dont la quantité est insignifiante par rapport à 0,5 de matière, ce qui permet d'utiliser le même liquide pour trois séries de 4 échantillons.

Le dosage par différence des factices et du soufre combiné aux factices se fait sans difficulté au moyen de la soude alcoolique préconisée par le Dr Henriques. Mais on peut aussi, après avoir séparé par l'alcool absolu le soufre libre d'un échantillon et soumis celui-ci au traitement de la soude alcoolique, se servir du résidu de l'extraction provenant du liquide alcalin pour doser quantitativement le soufre combiné aux factices. Il est évident que ce procédé ne peut s'appliquer que sur des échantillons traités séparément, mais, comme ce dosage n'a qu'un intérêt particulier dans la majorité des cas, on se contente du résultat obtenu par différence des échantillons soumis en commun à l'action de la soude alcoolique au moyen du digesteur.

La recherche des matières bitumineuses et des produits insaponifiables par le mélange lavande-acétone doit se faire après le traitement des échantillons par la soude alcoolique. J'ai reconnu, en effet, que les factices ne sont pas entièrement insolubles dans ce mélange, tandis que la soude alcoolique est sans action sensible sur l'asphalte et les huiles minérales.

Le dosage de la gomme par différence. ainsi que des matières minérales ou organiques par pesée, provenant de la digestion des échantillons dans le mélange pétrole-benzine, doit se faire par ce procédé chaque fois qu'on suppose les produits contenir, soit du carbone libre, soit des sels volatils. comme le cinabre par exemple, qui est fréquemment employé pour la coloration en rouge des produits manufacturés.



Emploi du digesteur-lixiviateur Pontio (1) pour l'analyse du caoutchouc manufacturé.

Description de l'appareil. — Le digesteur-lixiviateur se compose des pièces suivantes :

A, ballon de deux litres, à large ouverture rodée ; T, tampon de verre formant bouchon principal du ballon, et au centre duquel une autre ouverture, également rodée, reçoit la partie inférieure du lixiviateur L, formant bouchon complémentaire. Ce lixiviateur est formé de quatre ampoules à extrémités rodées ; chaque ampoule est munie, à l'intérieur de sa partie rodée, d'une pomme d'arrosoir *p*, dont chaque trou est représenté par un étirement du verre de 3 à 4 millimètres de longueur ; au-dessous de la pomme d'arrosoir, se trouve une

(1) *Annales de chimie analytique*, décembre *1902*. — *Journ. télégraph. de Berne*, décembre 1902.

traverse, permettant de supporter un panier *p'*, en fil de platine ou de nickel, qui lui-même reçoit un petit entonnoir de porcelaine émaillée percé sur toute sa surface de trous très petits et rapprochés.

L'extrémité inférieure du lixiviateur entrant dans le tampon T est munie également d'une traverse qui supporte une potence en croix P, montée sur fil de platine ou de nickel ; à l'extrémité de chaque branche de la potence, est placé un crochet sur lequel on adapte un panier déjà mentionné, et dans celui-ci un entonnoir à trous.

La partie supérieure du lixiviateur qui forme bouchon et qui s'adapte sur l'ampoule 4 porte, soudé sur un côté, un tube à dégagement de vapeurs, lequel vient s'emboîter sur un autre tube muni d'une cuvette C, formant fermeture hydraulique, et soudé à la partie inférieure de l'ampoule 1.

Le haut du lixiviateur porte également la même cuvette, qui reçoit la douille d'un réfrigérant R ; ces deux cuvettes contiennent environ 2 cc. de mercure.

L'appareil mis en marche permet d'effectuer, dans le même laps de temps, l'analyse de 8 échantillons différents ; pendant que 4 de ceux-ci subissent l'action du dissolvant à l'ébullition, les 4 autres, ayant déjà passé par cette opération, se lavent complètement dans le haut de l'appareil formant le lixiviateur.

Mode opératoire.

1° *Groupe de l'alcool absolu. Dosage du soufre libre, des résines et de la paraffine.*

On pèse 0 gr. 500 de caoutchouc finement divisé. On l'introduit dans l'un des petits entonnoirs en porcelaine numérotés, qu'on place, muni de son panier, à l'extrémité d'une des branches de la potence. Après avoir graissé le tampon avec de la vaseline à sa partie rodée, on l'adapte sur son ballon, dans lequel on a versé 700 cc. environ d'alcool absolu. L'appareil est ensuite placé sur le bain de sable, et l'alcool est porté à l'ébullition pendant 6 heures consécutives. Au bout de ce temps, on enlève de la potence le panier et l'entonnoir contenant l'échantillon, qu'on place dans une des ampoules pour lui faire subir la 2e phase de l'opération, qui consiste à débarrasser la gomme — par un lavage prolongé au moyen des vapeurs d'alcool condensées — des traces de résines ou de soufre en dissolution dans l'alcool laissé sur la matière.

On peut donc avoir en travail huit échantillons à la fois ;

quatre de ceux-ci sont mis à digérer en même temps dans l'alcool bouillant, pendant que les vapeurs condensées lavent les quatre autres ayant déjà subi l'opération de la digestion.

Les produits lavés sont mis ensuite, avec leurs entonnoirs, à l'étuve à acide carbonique, qu'on porte à 115 degrés pendant 2 heures; puis chaque échantillon, détaché de son entonnoir, est pesé, après avoir été refroidi sous le dessiccateur. La différence de poids donne la quantité de soufre, résines, paraffine, eau, contenus dans 0 gr. 5 du produit analysé.

Nous verrons, par l'examen des tableaux analytiques qui vont suivre, que les résultats obtenus par cette méthode sont exacts.

2° *Groupe de la soude alcoolique* (Factices et soufre combiné aux factices).

Les échantillons, débarrassés des éléments du groupe de l'alcool, sont mis à digérer dans une solution limpide de soude dans l'alcool à 95 degres (8 de NaOH p. 100). Après digestion de 6 heures, on les enlève de l'appareil avec leurs entonnoirs; on les lave à l'eau bouillante, jusqu'à complète neutralisation, puis à l'alcool chaud. On dessèche à 115 degrés et l'on pèse. La différence de poids donne, en tenant compte de la perte due aux précédents éléments dosés, la quantité de factices et de soufre combiné à ceux-ci dans 0,5 de matière.

3° *Groupe de la lavande-acétone* (Produits bitumineux, huiles minérales).

Les échantillons ayant servi au dosage des éléments formant les groupes alcool absolu et soude alcoolique sont placés à nouveau dans leurs entonnoirs respectifs et mis à digérer dans le mélange bouillant lavande-acétone [60 p. 100 d'essence d'aspic (lavande dextrogyre) et 4 p. 100 d'acétone] pendant le même nombre d'heures. En répétant les manipulations des dosages précédents, on a, par perte de poids, les éléments solubles dans le mélange essentiel : asphalte, huiles insaponifiables, etc., plus ceux solubles dans l'alcool absolu et dans la soude alcoolique, qui sont à défalquer de la perte totale.

4° *Groupe du pétrole-benzine* (gomme et soufre combiné à la gomme, matières inertes).

Pour effectuer ce dosage, on fait une ou plusieurs nouvelles prises d'essai de 0 gr. 500. Les échantillons sont introduits dans des filtres tarés spéciaux (1), préalablement soumis à un dégraissage dans le dissolvant qui doit être employé pour le dosage.

(1) Filtres Droveroft, n° 495. Diam. 7 cm., en vente chez Fontaine.

Cette opération se fait une fois pour toutes sur une série de 8 filtres tarés, dont on prend la moyenne. Cette perte est de 4 à 5 milligrammes environ par filtre. Il n'est donc pas nécessaire de répéter cette opération à chaque dosage, étant donné que la perte pour chaque filtre est sensiblement la même.

J'emploie, comme dissolvant du caoutchouc vulcanisé, un mélange de 85 p. 100 (en volume) de pétrole raffiné, exempt de soufre, et 15 p. 100 de benzine. La quantité de liquide dans le ballon doit être suffisante pour que les entonnoirs immergent de moitié. Après 12 heures de digestion, les échantillons sont retirés et placés ensuite dans les ampoules, où ils finissent de se laver. On les retire alors pour les mettre à l'étuve à 115-120 degrés, puis on les pèse. Ce qui reste sur le filtre représente la quantité de matières inertes : sels minéraux, carbone libre, débris végétaux, etc.; la différence donne, en tenant compte des précédents dosages, la quantité de gomme pure et de soufre combiné à la gomme.

(*A suivre.*)

Les contestations sur le degré alcoolique des vins et le degré alcoolique étalon,

Par M. Dujardin.

Certains négociants ou producteurs inexpérimentés, certains essayeurs du commerce, et même quelques chimistes, ignorant complètement la loi et les décisions formelles du Comité consultatif des arts et manufactures sur ce sujet, prétendent que les alambics d'essai et que notre ébulliomètre sont inexacts, parce qu'ils ne donnent pas des résultats concordants avec ceux donnés par le *Malligand*, pris *comme étalon* par certaines Chambres syndicales, qui commettent la même erreur qu'eux.

Pour répondre à ces reproches immérités, nous dirons que, pas plus qu'il n'existe d'étalon du pèse-vin Cartier, du liquomètre Musculus ou de tout autre instrument empirique employé depuis qu'on dose l'alcool dans les vins — et il en a été inventé beaucoup pour cet usage — *il n'existe nulle part et il ne peut pas exister d'étalon Malligand qui puisse servir, en cas de différend, à le régler d'une manière indiscutable.* La loi du 27 décembre 1884, en créant *l'alcoomètre et le thermomètre contrôlés par l'Etat* qui accompagnent, depuis cette date, tous les alambics qu'emploient le ministère des finances, les directions générales des contributions indirectes et des douanes et les laboratoires de l'Etat, a eu précisément pour but, tout en supprimant l'emploi, à titre officiel, de tous les ap-

pareils empiriques employés jusqu'alors, de mettre entre les mains des administrations fiscales de l'Etat, des laboratoires municipaux, des chimistes experts et du commerce, des instruments *poinçonnés,* dont la précision soit indiscutable et qui permettent de doser l'alcool *partout où il se trouve,* c'est-à-dire directement lorsqu'on opère sur des mélanges d'eau et d'alcool pur, et *après distillation,* lorsqu'il s'agit des boissons hygiéniques. La décision du Comité consultatif des arts et manufactures, qui a été adressée aux laboratoires de l'Etat et qui accompagne *la loi du 25 juillet 1894, relative à la recherche du mouillage et du vinage des vins,* est absolument formelle à ce sujet ; voici comment elle s'exprime :

« Les divers ébullioscopes pourront être utilisés pour un « *examen sommaire,* mais, dans les cas litigieux, on devra tou- « jours avoir recours à la distillation, pratiquée sur une quantité « de liquide suffisante *pour permettre l'emploi d'alcoomètres poin- « çonnés.* »

La Direction générale des contributions indirectes (Régie), qui n'a jamais cessé, depuis 1853, de se servir du procédé par distillation, a envoyé au service la circulaire suivante (n° 170, 29 juillet 1896) :

« L'Administration est informée que, sur plusieurs points, le « commerce et le service se servent d'ébullioscopes ou d'ébullio- « mètres ; *je vous prie de rappeler au service et au commerce que la « distillation,* c'est-à-dire la séparation effective, au moyen des « alambics d'essai, constitue le seul moyen de déterminer exac- « tement la richesse alcoolique des vins et des spiritueux quel- « conques ; quant aux ébullioscopes et ébulliomètres, *il faut « s'abstenir d'utiliser leurs indications pour appliquer les droits et « pour rédiger un procès-verbal.* »

Les cahiers des charges des ministères de la marine, de la guerre, de l'instruction publique et de l'intérieur donnent tous, comme base du degré alcoolique, *l'essai par distillation.*

Nous ajouterons qu'avant l'application de la loi du 27 décembre 1884, rendant l'emploi de l'alcoomètre légal obligatoire, loi qui avait été réclamée par tout le commerce, l'alcoométrie, en France, était tellement fantaisiste qu'en 1874, par exemple, cinq chimistes-experts, réputés habiles, ont pu trouver et laisser publier sans émouvoir personne, dans un rapport présenté à la Chambre syndicale des négociants en vins de Paris, des chiffres variant entre eux de plus de *un degré,* en opérant directement

sur le même liquide eau et alcool. et de DEUX degrés en opérant sur du vin après distillation (1).

INFLUENCE DE L'INEXACTITUDE DU DEGRÉ ALCOOLIQUE SUR LES DOSAGES DE L'EXTRAIT SEC PAR L'ŒNOBAROMÈTRE HOUDART ET SUR L'APPLICATION DE LA RÈGLE ACIDE-ALCOOL POUR RECHERCHER LE MOUILLAGE ET LE VINAGE.

Le degré alcoolique d'un vin doit être déterminé, même commercialement, avec une précision d'autant plus grande qu'il joue un grand rôle dans le dosage de l'extrait sec à l'aide de l'œnobaromètre Houdart, généralement employé et, par suite, dans la recherche du mouillage et du vinage à l'aide de la règle acide-alcool.

Il suffit de jeter les yeux sur la table de l'œnobaromètre pour constater la différence importante exercée par un demi degré d'alcool sur l'indication de cet instrument (environ 1 gr. 2 d'extrait sec pour 1° d'alcool).

Un grand nombre de négociants dosent maintenant l'extrait sec par le procédé d'évaporation à 100 degrés ; s'ils se plaignent justement que les chiffres qu'ils obtiennent diffèrent assez sensiblement de ceux donnés par l'œnobaromètre, c'est tout simplement parce que le degré alcoolique qu'ils ont obtenu avec le Malligand n'est pas conforme au degré alcoolique réel du vin, lequel degré, déterminé par distillation, a servi à l'inventeur pour construire son instrument.

Du reste, M. Houdart avait si bien prévu ce qui arrive aujourd'hui qu'il a écrit dans son instruction pratique (Page 18, Savy, 1875) :

« On a proposé, dans ces derniers temps, un nouvel instru-
« ment pour déterminer le degré alcoolique des vins; je veux
« parler de l'ébullioscope ; tout en reconnaissant ce que cet ap-
« pareil a de séduisant quant à la simplicité de son emploi et à la
« facilité de sa lecture, *je dois constater que son exactitude est insuf-*
« *fisante pour les déterminations qui nous occupent. si l'on ne tient pas*
« *compte de ce qui suit : on sait aujourd'hui que la proportion des*
« *sels contenus dans les vins influe notablement sur l'indication de*
« *l'ébullioscope ; plus cette proportion est considérable, plus la*
« *richesse alcoolique accusée par l'instrument est exagérée ;* c'est ainsi
« qu'un vin de Roussillon contenant réellement 14°2 a été titré
« par mon ébullioscope 14°7, même après coupage à moitié avec
« de l'eau. »

(1) Rapport présenté à la Chambre syndicale des vins et spiritueux du département de la Seine, 7 juillet 1874 (*Moniteur vinicole*, 1874, n° 98).

Lés chimistes-experts et les négociants qui prétendent faire leurs analyses eux-mêmes avec précision, prennent la règle acide-alcool comme base de recherche du mouillage et du vinage des vins ; il est facile de comprendre qu'ils ne seront jamais d'accord entre eux, s'ils font entrer dans la formule officielle, donnée par le Comité consultatif et jointe à la loi du 25 juillet 1894, des chiffres inexacts ou approximatifs, ne représentant pas les richesses alcoolique et extractive réelles des vins essayés.

Bibliographie. — Voir le rapport de la Commission des courtiers-gourmets de Paris, la collection du *Moniteur vinicole*, 1874 (nos 66, 71, 78, 89, 98), 2 juillet 1901, 30 mars 1903, 30 octobre 1903 ; la *Revue vinicole*, 8 octobre 1898, 11 octobre 1902, etc., etc.

Dosage de l'azote nitrique,

Par M. Débourdeaux.

(*Suite et fin*) (1).

Dosage de l'azote nitrique par le sulfate ferreux.

Sans donner ici les détails du procédé Bailhache, qu'on peut trouver dans le mémoire cité plus haut, procédé consistant principalement à faire réagir le sulfate ferreux dans un ballon où l'acide carbonique est produit par addition de bicarbonate de soude, j'indiquerai seulement les inconvénients nombreux que j'ai observés.

Si ce procédé supprime l'erreur de titrage inhérent à l'action d'HCl sur les oxydants, il est d'une manipulation difficile, nécessitant une surveillance de tous les instants. De plus, il est entaché de nombreuses causes d'erreurs, dues : 1° au réglage de l'écoulement ; 2° aux rentrées d'air ; 3° au dégagement gazeux au sein de la liqueur, entraînant de l'acide azotique avant qu'il ait réagi ; 4° aux mesures successives de volume ; 5° aux refroidissements et aux transvasements de la liqueur ferreuse, facilement oxydable au contact de l'air.

Il exige des solutions titrées, dont la préparation est toujours délicate, et il nécessite la vérification des produits employés, conditions peu avantageuses.

Le dosage est fait à la touche, dosage long et peu précis, et en n'opérant que sur une partie de la liqueur, toutes conditions défavorables.

Son exactitude est subordonnée à la composition de la liqueur, qui varie à chaque instant, à la teneur en acide, et, par suite, à

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 3.

la dilution, à la proportion de sulfate de soude, qui empêche la précipitation, et enfin, à l'entraînement de l'acide azotique avant qu'il ait réagi.

Le mode opératoire suivant permet d'éviter les causes d'erreur précédentes et rend l'opération facile et rapide, en n'exigeant aucune surveillance.

L'appareil adopté, analogue à celui de Frésénius, se compose de :

1° Un appareil de Kipp, comme producteur d'acide carbonique ;

2° Un laveur, le courant de gaz inerte étant réglé à la sortie du laveur au moyen d'une pince ;

3° Un ballon de 250 à 300 cc., muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l'un donne passage à un tube droit plongeant jusqu'au milieu du ballon pour l'arrivée du gaz inerte, tandis que l'autre laisse passer un tube taillé en biseau ; l'acide carbonique ne doit jamais barboter dans la liqueur et doit seulement en effleurer la surface ;

4° Un réfrigérant ascendant, relié au tube en biseau, pour éviter la concentration et toute perte en acide azotique ;

5° Un tube descendant, relié au réfrigérant et plongeant dans un verre à expérience contenant de l'eau, afin de se rendre compte de la marche de l'opération.

On introduit la prise d'essai du nitrate dans le ballon, puis on fait passer le courant d'acide carbonique pour chasser l'air ; par le tube d'arrivée du gaz, on introduit, avec une pipette de 100 cc., la liqueur ferreuse, et ce n'est qu'alors qu'on chauffe progressivement, en continuant doucement le dégagement gazeux jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la décoloration ; à ce moment, on éteint et on laisse refroidir, en activant le courant gazeux ; on lave les tubes à l'eau distillée bouillie, et l'on titre avec une solution de permanganate de potasse la totalité du sel ferreux restant dans la liqueur.

La solution ferreuse qu'on emploie doit être préparée à chaud pour chasser toutes les vapeurs nitreuses que l'acide pourrait contenir. Elle renferme :

Sulfate ferreux cristallisé	150 gr.
Acide sulfurique concentré pur.	500 cc.
Eau q s. pour compléter..... ..	2.000 cc.

La solution de permanganate de potasse est préparée à la dose d'environ 20 gr. par litre.

La prise d'essai du nitrate peut être au moins de 0 gr. 50 de

n'importe quel azotate, sauf pour celui d'ammoniaque, pour lequel la prise d'essai ne doit pas excéder 0 gr. 40 à 0 gr. 45. Cette prise d'essai doit être introduite dans les ballons à l'état de poudre ou dissoute dans un volume d'eau qui ne doit pas excéder 25 cc. Dans le cas où le nitrate serait dissous dans un volume supérieur, il faudrait soit concentrer la solution pour l'amener à la teneur exigée, soit introduire dans le ballon, en même temps que la solution ferreuse, un volume de SO^4H^2 concentré égal au tiers du volume occupé par la solution de nitrate à essayer, afin de maintenir constante la teneur acide.

En appliquant ce mode opératoire au dosage de quantités connues de nitrate de potasse, j'ai obtenu des résultats très satisfaisants.

Si l'on a beaucoup de dosages d'azote nitrique à effectuer, on peut monter les appareils en série, en employant un laveur à sorties multiples, relié, d'une part, à l'appareil de Kipp et, d'autre part, aux ballons, le courant d'acide carbonique étant règlé au moyen de pinces faisant pression sur les caoutchoucs reliant le laveur aux ballons.

Causes d'erreur et influence de l'addition de quelques sels étrangers.

Si le nitrate à essayer est dissous dans un volume d'eau supérieur à 25 cc., et si l'on n'ajoute pas, en même temps que la solution ferreuse, un volume de SO^4H^2 concentré, égal au tiers de celui occupé par la solution d'azotate, la réaction n'est pas complète ; le brunissement est moins intense et même ne se produit plus. Dans ce cas, la décoloration complète est bien plus difficile à obtenir, et, lorsqu'on y est parvenu, on est loin d'avoir transformé tout l'acide azotique en bioxyde d'azote avec production de sel ferrique. On observe une perte qui peut s'élever de 2,4 à 15 et 30 p. 100, et même plus, de l'acide azotique mis en réaction. Avec le nitrate dissous dans 50 cc. d'eau, la liqueur brunit déjà beaucoup moins, et, lorsqu'il est dissous dans 100 cc., le brunissement est à peine sensible. Après une heure et demie d'ébullition, on parvient seulement à obtenir la teinte jaune paille de la liqueur, teinte qui indique la fin de la réaction, alors qu'on peut l'obtenir en une demi-heure environ en opérant dans les conditions indiquées plus haut.

Lorsqu'on opère sans réfrigérant, avec la solution ferreuse que j'ai adoptée, on obtient des résultats qui indiquent une perte d'acide azotique qui peut atteindre le cinquantième de la

prise d'essai. La liqueur, en se concentrant, rend plus difficile et même parfois impossible, l'appréciation de la fin de l'expérience. De plus, la liqueur abandonne, soit en se refroidissant, soit même au cours de l'expérience, des cristaux, probablement de sulfate ferroso-ferrique, qui, dans ce dernier cas, donnent lieu à la production de soubresauts. Or, ces cristaux doivent être entièrement dissous pour faire le titrage, sans quoi ce dernier devient faux, et cette redissolution est très pénible, parfois même impossible. Enfin, la suppression du réfrigérant exige une surveillance bien plus grande de la marche des expériences.

Si, dans le but d'entraîner plus facilement le bioxyde d'azote, on fait barboter le courant d'acide carbonique dans la liqueur, au lieu de lui faire effleurer la surface, on refroidit davantage la liqueur, ce qui nécessite une chauffe plus intense, et, d'autre part, on favorise l'entraînement de l'acide azotique avant qu'il ait réagi. De ce fait, la perte peut s'élever, lorsqu'on opère sans réfrigérant, au vingtième et plus de l'acide nitrique contenu dans la prise d'essai. Le même entraînement se produit lorsque, au lieu d'employer l'acide carbonique gazeux, on produit ce gaz par addition d'un bicarbonate.

Des additions de 4, de 8 et de 12 décigr. par essai de sulfate de manganèse et des additions même massives (7 gr. 50 par essai) de sulfate de soude ne font pas varier les résultats.

Des additions de sulfate d'ammoniaque, faites dans les proportions qu'on peut rencontrer dans les engrais artificiels, donnent lieu à une perte constante de 1/75 de l'acide nitrique de la prise d'essai, proportion telle qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans les dosages commerciaux. En effet, l'erreur commise de ce chef est inférieure à celle que donnent tous les autres procédés employés jusqu'ici.

Dosage de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du vanadium.

Comme dans le procédé de dosage de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du manganèse, trois facteurs interviennent dans le dosage en présence du vanadium. Ce sont : 1° la proportion d'acide sulfurique, qui doit être comprise entre 2 et 6 cc. de SO^4H^2 concentré p. 100 cc.; 2° la proportion de sulfate de vanadium, qui doit être comprise entre 0 gr. 150 et 0 gr. 525 p. 100 cc.; 3° l'élévation lente de la température, qui nécessite l'emploi du bain-marie couvert.

Les appareils à employer sont les mêmes que ceux utilisés

pour le dosage de l'azote nitrique par le sulfate ferreux ; seulement on doit chauffer les ballons au bain-marie couvert, et, lors de leur introduction dans ce dernier, l'eau doit être froide et non déjà portée à l'ébullition. Pendant la réaction, le courant d'acide carbonique doit être excessivement lent, afin d'éviter de refroidir la liqueur, et ce n'est que lorsqu'elle est terminée qu'on active le passage de l'acide carbonique pour chasser tout le bioxyde d'azote contenu dans le ballon et le réfrigérant.

On emploie, pour effectuer le dosage, 50 cc. de la solution suivante :

Acide oxalique..........	30 gr.
Sulfate de vanadium......	3 gr.
Acide sulfurique concentré.	40 cc.
Eau q.s. pour compléter..	1.000 cc.

Le sulfate de vanadium étant un produit difficile à se procurer à l'état de pureté dans le commerce, on peut employer le vanadate d'ammoniaque, dont la composition est constante, en tenant compte de ce fait qu'en présence de l'acide oxalique et de SO^4H^2, il est réduit à l'état de sulfate vanadeux. 2 parties de vanadate d'ammoniaque correspondent environ à 3 parties de sulfate de vanadium.

La liqueur oxalique est titrée à l'aide d'une solution de permanganate de potasse préparée à la dose d'environ 20 gr. par litre.

Dans ce dosage, le sulfate vanadeux est transformé en vanadate; aussi, est-il nécessaire de doser l'acide oxalique en présence de la quantité totale de sulfate de vanadium qui entre dans les essais.

Conclusions.

J'ai indiqué, dans le travail précédent, trois procédés de dosage volumétrique de l'azote nitrique qui résolvent simplement le problème si important de la détermination de la valeur des nitrates.

L'un n'est qu'une modification du procédé Pelouze ; il emploie le sulfate ferreux, donne du bioxyde d'azote et permet d'obtenir une très grande exactitude (moins de 1/200).

Le second, basé sur une réaction nouvelle, utilise l'acide oxalique, qui, en présence du sulfate de vanadium, réduit l'acide oxalique en donnant également du bioxyde d'azote.

Le troisième procédé que je propose ne le cède en rien, comme exactitude, au procédé de Pelouze-Frésénius modifié, et

il est d'une application très facile. Basé sur une réaction qui n'avait pas encore été signalée, il emploie l'acide oxalique, qui est oxydé par l'acide azotique en présence du sulfate de manganèse avec production de protoxyde d'azote. Il supprime le gaz oxydable, le bioxyde d'azote, avec ses causes d'erreurs et les appareils qu'il nécessite.

V° Congrès international de chimie appliquée,

(*Suite et fin*) (1)

4° Séance.

Présidence de M. Lindet (de Paris) et de M. Dennstedt (de Hambourg).

M. F. W. Küster (de Clausthal) fait une communication sur l'*Analyse du zinc et de ses minerais.*

M. le professeur Dennstedt (de Hambourg) décrit une *Méthode d'analyse élémentaire,* déjà connue, qui supprime le fourneau à combustion si incommode et qui permet d'opérer à basse température, grâce à l'emploi du quartz platiné. MM. H. Bauke (d'Amsterdam) et de Koneck (de Buda-Pest) font quelques observations à ce sujet.

M. Charistchkoff (de Grosny) a envoyé un manuscrit, dont M. le Dr Kühling donne lecture, sur l'*Analyse élémentaire.*

M Matthès (d'Iéna) lit ensuite un rapport sur les *Méthodes d'analyses réfractométriques*; il recommande l'usage du réfractomètre de Pullfrich.

M. Klason (de Stockholm) fait une communication sur le *Dosage de la cellulose dans les bois.* Par cellulose il entend tout hydrate de carbone qui, à la température du toluol bouillant (108 degrés), n'est pas dissous par les solutions de bisulfite de chaux ou de magnésie. Il a établi une méthode de séparation de tous les autres hydrates de carbone (hydrocellulose, oxycellulose, pentosanes, etc.). qui donne, dit-il, des résultats très précis. Pour la pratique, il a institué une méthode de dosage colorimétrique qui fournit des résultats suffisamment approchés.

M. de Laffitte (de Madrid) lit un travail sur la *Recherche des chlorates*; la méthode qu'il recommande est la suivante : on ajoute à la solution suspecte quelques gouttes d'eau d'aniline (1 cc. d'aniline pour 40 cc. d'eau), puis le double de son volume d'HCl à 22° B. ; il se produit une coloration rouge-violet, qui passe au bleu foncé intense, puis, après quelques instants, au vert. Le chlore libre et les hypochlorites donnent malheureusement aussi cette réaction. Elle est si sensible qu'elle permet de reconnaître 0gr.0006 de chlorate dans une solution saturée de nitrate de potasse.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 17.

5e Séance.

Présidence de MM. W. Frésénius (de Wiesbaden), H. Landolt (de Berlin) et P. Klason (de Stockholm).

M. J. Wagner (de Leipzig) lit un rapport sur l'*Unification des substances titrimétriques*.

MM. Wagner et Bischoff font une communication sur les *Exigences auxquelles doivent satisfaire les produits commerciaux vendus comme chimiquement purs*.

M. von Koneck (de Buda-Pest) fait une communication sur un *Nouveau procédé simple de dosage du soufre dans les charbons, les huiles minérales, les asphaltes et les combinaisons organiques*. Ce procédé repose sur l'oxydation de la substance dans le calorimètre de Parr à l'aide du peroxyde de sodium et la précipitation subséquente du soufre à l'état de sulfate de baryte.

6e Séance.

Présidence de MM. A. Noyes (de Boston) et Kehrer (de Stuttgart).

M. Guillaume (de Sèvres) fait une communication sur l'*État actuel de la question de la masse du décimètre cube d'eau*, puis une seconde communication intitulée : *Considérations sur les échelles des thermomètres à gaz et sur les échelles thermodynamiques*.

M. Nicolle (de Paris) lit un travail de M. Lemaire (de Lille) sur le *Dosage du soufre dans les pyrites*. Aux méthodes de Clark et de Frésénius, l'auteur préfère celle de Lunge, qui donne des résultats plus exacts et qui est plus simple et plus rapide. Cependant le précipité d'oxyde de fer doit être lavé avec 500 cc. d'eau, tandis que Lunge indique seulement 200 cc. Pour quelques pyrites, ce procédé, comme les autres, n'est pas satisfaisant.

M. Nicolle lit ensuite un rapport sur la *Question des échantillonnages*. Il propose la nomination d'une Commission internationale, composée de fabricants, de négociants et de chimistes, dont les décisions seraient soumises au prochain Congrès. M. Hintz (de Wiesbaden) estime que le travail de cette Commission serait très ardu et même impossible, en raison des difficultés qu'il y a à poser en telle matière des règles générales.

M. Weinstein (de Charlottenbourg) se range à cet avis et cite comme exemple les difficultés qui surgissent à chaque instant entre les sucriers et la douane. La section décide de soumettre la question à la Commission internationale des analyses, qui devra nommer à cet effet une sous-commission.

M. A. Noyes (de Boston) fait ensuite une communication sur une *Méthode d'analyse qualitative pour tous les éléments précipitables par l'hydrogène sulfuré*. Cette méthode, qu'il a instituée en collaboration avec MM. Sammet et Robinson, envisage tous les éléments, y compris les terres rares. L'auteur en communique

un résumé sous la forme de trois tableaux. Il annonce qu'il travaille à une méthode générale d'analyse qualitative qui ne sera pas terminée avant un an et dont celle-ci forme une partie seulement.

M. Smith (de Washington) expose ses *Méthodes de dosage du formol*; c'est un examen critique des procédés actuellement employés pour ce dosage; il conclut en faveur de la méthode iodométrique, et, pour les petites quantités surtout, il recommande la méthode au cyanure de potassium.

7e Séance.

Présidence de MM. Hintz (de Wiesbaden) et Chesneau (de Paris).

M. W. Frésénius fait une communication sur l'*Analyse du ciment de Portland et la recherche des substances étrangères ajoutées.* Dans ce rapport, l'auteur définit le ciment de Portland, selon l'Association des fabricants allemands de ciment de Portland, « un « produit obtenu par le mélange intime de matières premières « calcaires et siliceuses cuites, puis concassées et broyées fine- « ment et formant prise avec l'eau ». La prise est caractéristique. Une addition de 2 pour 100 de gypse peut être considérée comme favorable à la qualité. La composition chimique et les constantes physiques doivent se tenir dans les limites suivantes :

Chaux (CaO).................. ..	59 à 65	p. 100
Silice (SiO^2)....................	20 à 26	»
Alumine et fer (M^2O^3)............	7 à 14	»
Magnésie (MgO)	1 à 3	»
Alcalis (M^2O).................. .	traces à 3	»
Acide sulfurique (SO^3)...........	traces à 2	»
Poids spécifique du ciment non calciné...	au moins 3	
Poids spécifique du ciment calciné.	» » 3.12	
Perte au rouge.............	au plus 3.4	p. 100
Alcalinité de la solution aqueuse de 0 gr. 500 de ciment................	au plus 7 cc. de HCl N/10	
Permanganate consommé par 1 gr. de ciment	au plus 2 milligr. 8	
Teneur en magnésie	au plus 3 p. 100.	

M E. Heyn (de Charlottenbourg) traite de l'*Emploi de la métallographie dans la métallurgie.*

M. J. Wolfmann communique les *Résultats analytiques des examens de charbons, surtout au point de vue du pouvoir calorifique.*

La septième séance a clos les travaux de la première section. Un grand nombre d'autres questions ont été traitées, mais n'ont pas été lues en séance. Elles paraîtront dans les comptes rendus officiels. La première section a prorogé le mandat de la *Commission internationale des analyses* et celui de la *Commission des engrais et*

fourrages. Le nombre des questions intéressantes à étudier est si considérable qu'il est matériellement impossible de les traiter convenablement dans les quelques jours que durent un Congrès. Cependant, à la lecture de ce compte rendu succinct, on se rendra compte de l'effort considérable qui a été fait cette année. On ne pouvait pas moins attendre des personnalités distinguées et des savants chimistes qui ont prêté à cette importante section l'appui de leur savoir et de leur activité.

RAOUL ROCHE.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du bismuth. — M. P. PLANÈS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er novembre 1903). — Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse d'iodure de potassium dans une solution aqueuse d'un sel de bismuth, on obtient un précipité brun d'iodure de bismuth ; si l'on verse la solution de bismuth dans celle d'iodure, on n'obtient d'abord pas de précipité, et le mélange prend une coloration jaune-orangé ; il ne se forme de précipité que si l'on verse un excès de solution bismuthique.

Si, dans le premier cas, on ajoute à la solution bismuthique son volume de glycérine à 30°, la solution d'iodure ne détermine aucun précipité, et la liqueur se colore en jaune-orangé ; il en est de même dans le deuxième cas, et la glycérine empêche toute précipitation d'iodure de bismuth, quel que soit l'excès de solution bismuthique.

M. Planès utilise cette propriété que possède la glycérine d'empêcher la précipitation de l'iodure de bismuth pour doser le bismuth colorimétriquement.

Il prépare une solution étalon de bismuth en prenant 1 gr. de bismuth *rigoureusement pur*, qu'il dissout dans un mélange de 3 cc. d'AzO^3H et 2 cc. 8 d'eau distillée ; après dissolution, il complète 100 cc. avec la glycérine à 30°.

D'autre part, il prépare une solution de 5 gr. d'iodure de potassium *pur* dans 5 cc. d'eau distillée, et il complète 100 cc. avec la glyclérine à 30° (cette solution est conservée en verre jaune, à l'abri de la lumière).

Pour faire le dosage du bismuth dans un sel de bismuth, on prend une quantité de ce sel contenant à peu près la même quantité de métal que celle contenue dans un volume déterminé de la solution étalon ; si l'on veut titrer, par exemple, un sous-nitrate de bismuth, on se souviendra qu'il faut en prendre 0 gr. 145 pour avoir 0 gr. 10 de bismuth ; on prend donc 0 gr. 15

du sous-nitrate de bismuth à essayer ; on le dissout dans un peu d'acide nitrique et d'eau ; on ajoute 10 cc. de glycérine à 30°, puis 10 cc. de solution titrée d'iodure de potassium, et l'on complète 50 cc. avec un mélange à parties égales de glycérine à 30° et d'eau ; d'autre part, on prend 10 cc. de solution étalon de bismuth, qu'on additionne de 10 cc. de solution iodurée, et l'on complète également avec le mélange d'eau et de glycérine ; il ne reste plus qu'à procéder à l'examen colorimétrique, soit par variation d'épaisseur (colorimètre Dubosc), soit par dilution (tubes gradués).

Le bismuth peut toujours, quelle que soit sa forme, être amené à l'état de nitrate de bismuth.

Inversement, on peut titrer un iodure à l'aide de la solution étalon de bismuth.

Titrage de la poudre de zinc par iodométrie indirecte. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'août 1903). — Pour titrer la poudre de zinc, l'un des meilleurs procédés est celui qui repose sur la réduction, en milieu sulfurique, du bichromate de potasse et sur la détermination de l'excès de bichromate non réduit par le sulfate ferreux, avec le ferrocyanure de potassium comme indicateur.

M. Denigès propose d'effectuer, par la méthode iodométrique, le dosage du bichromate non réduit. Ce procédé repose sur les deux équations suivantes :

$$Cr^2O^7K^2 + 7SO^4H^2 + 3Zn = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 3SO^4Zn + 7H^2O$$
$$Cr^2O^7K^2 + 7SO^4H^2 + 6KI = (SO^4)^3Cr^2 + 4SO^4K^2 + 6I + 7H^2O$$

de l'examen desquelles il résulte que, par chaque atome-gramme de zinc, 2 atomes-grammes d'iode sont mis en liberté ; chaque atome-gramme d'iode correspond donc à $\frac{64 \text{ gr. } 90}{2}$ de zinc. (M. Denigès prend, pour poids atomique du zinc, 64 gr. 90, valeur adoptée en prenant H = 1 et O = 15,88, d'après les travaux de la Commission internationale).

Si l'on prend un volume *v* d'une solution de bichromate de potasse, qu'on étende ce volume à 500 cc., qu'on prenne 10 cc. de ce mélange, qu'on dilue ces 10 cc., qu'on les additionne de SO^4H^2, puis d'un léger excès d'iodure de potassium, une certaine proportion d'iode est mise en liberté, qu'on titre au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude; soit *a* le nombre de cc. de cette solution employés.

D'autre part, on répète la même opération, après avoir ajouté le zinc à la solution de bichromate de potasse acidulée par SO^4H^2 ; la quantité de solution d'hyposulfite de soude nécessitée pour décolorer l'iode est moindre que précédemment ; soit *b* cette quantité ; *a—b* correspondra au zinc entré en solution et

ayant réduit le bichromate pour le transformer en sulfate de chrome.

On aura, pour la dose de zinc réel contenu dans le poids de zinc essayé :

$$(a-b) \times \frac{64,90}{2 \times 10,000} \times \frac{500}{10}$$

Pour 100 parties du produit essayé, la teneur x, en zinc pur, sera :

$$x = \frac{(a-b) \times 64,90 \times 50 \times 100}{2 \times 10,000 \times p} = (a-b) \times \frac{16,22}{p}$$

Si l'on fait $p = 1,622$, il vient :

$$x = 10\,(a-b)$$

c'est-à-dire que le titre, en zinc pur. sera directement fourni en multipliant par 10 la différence, exprimée en cc., des valeurs *a* et *b*, ou, ce qui revient au même, en exprimant *a* et *b* en dixièmes de cc. et en effectuant leur différence.

Pratiquement, on opère de la façon suivante : on prépare une solution de bichromate de potasse pur à 25 gr. par litre ; on prend 125 cc. de cette solution, qu'on dilue à 500 cc. ; on prend 10 cc. de ce mélange, qu'on acidule par SO^4H^2 ; on étend à 200 cc. avec de l'eau, et l'on ajoute 0 gr. 40, au moins, d'iodure de potassium; la quantité d'iode mise en liberté doit correspondre à 12 cc. 75 de solution N/10 d'hyposulfite de soude ; on contrôle une fois pour toutes ce titre, qui, par la suite, ne varie pas.

Pour cela, les 10 cc. de solution de bichromate, dilués comme il est dit ci-dessus, sont additionnés de 5 cc. de SO^4H^2 et de 100 cc. d'eau ; on agite ; on ajoute 0 gr. 40 d'iodure de potassium en cristaux ; on agite et l'on ajoute encore 100 cc. d'eau ; dans le mélange, qui est devenu jaune foncé, on verse goutte à goutte la solution N/10 d'hyposulfite de soude ; à un moment, la coloration jaune est brusquement remplacée par une légère teinte vert-bleuté de sulfate de chrome ; c'est la fin de la réaction ; on doit, si le bichromate est pur, avoir employé 12 cc. 70 ou 12 cc 75 de solution d'hyposulfite.

Le virage peut être rendu plus apparent, si l'on ajoute un peu d'empois d'amidon fraîchement préparé, au moment où la teinte jaune est déjà fortement affaiblie ; le liquide prend alors une teinte bleue qui disparaît brusquement, pour faire place à une faible coloration verdâtre.

Pour le titrage de la poudre de zinc, on en pèse 1 gr. 622, qu'on introduit dans un matras jaugé de 500 cc., contenant 100 cc. de la solution de bichromate de potasse à 25 gr. par litre on ajoute 25 gr. de cette même solution, afin d'enlever les parcelles de zinc adhérentes au col du matras ; on ajoute 1 cc.,

puis 2 cc., puis 5 cc. de SO^4H^2, en agitant ; au bout d'un temps qui varie de vingt minutes à une heure, le zinc est dissous ; on complète 500 cc. avec de l'eau ; on prend 10 cc. du mélange, et l'on opère comme il a été dit plus haut (addition de 200 cc. d'eau, de 5 cc. de SO^4H^2, de 0 gr. 40 d'iodure de potassium et titrage à l'hyposulfite de soude N/10).

Si l'on a, par exemple, employé 4 cc. 5 d'hyposulfite, on dira que la poudre de zinc titre :

$$(12,75 - 4,50) \times 10 = 82,50 \text{ p. } 100.$$

Dosage du fer et de l'acide phosphorique dans les eaux. — M CAUSSE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 2 novembre 1903). — Le fer et l'acide phosphorique qui se trouvent dans les eaux sont généralement combinés à la matière organique. Pour les précipiter, M. Causse se sert du chloromercurate de p.amido-benzène-sulfonate de sodium, dont il a indiqué le mode de préparation (1) ; le bichlorure de mercure que contient ce sel agit comme oxydant ; il précipite le fer à l'état de sesquioxyde, et l'acide phosphorique est précipité sous forme de phosphate de mercure, si l'eau est impure ; comme, dans ces conditions, le fer est au minimum, il se forme du protochlorure de mercure.

On prend 2 ou 3 litres de l'eau dans laquelle on désire doser le fer et l'acide phosphorique ; on l'additionne de 0 gr. 60 à 0 gr. 80 par litre de chloromercurate ; on agite ; il se produit d'abord un trouble, puis un précipité ; un repos de vingt-quatre à trente-six heures est souvent nécessaire pour la séparation du précipité. Si l'eau est pure ou si elle contient peu ou point de fer, le précipité est blanc et cristallin, semblable au sel primitif ; dans le cas de présence du fer, il est caséeux et grisâtre, parfois ocreux.

Lorsque l'eau est éclaircie, on la décante ; on recueille le précipité sur un filtre ; on le lave et on l'entraîne dans un tube ; on l'additionne d'HCl ; si l'eau est pure, la dissolution est complète ; dans le cas contraire, il reste un précipité de protochlorure de mercure.

La solution chlorhydrique contient le fer et l'acide phosphorique ; on l'évapore ; on dessèche le résidu, qu'on additionne de carbonate de soude sec, et l'on calcine après addition d'Az^3H ; on reprend par l'eau ; la solution ainsi obtenue contient l'acide phosphorique ; l'oxyde de fer reste indissous ; on le sépare par le filtre, et l'on dose l'un et l'autre par les procédés habituels.

M. Causse a dosé le fer et l'acide phosphorique dans l'eau du

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 450.

Rhône, dans l'eau de la Saône, dans une eau de source et dans une eau d'égout ; voici les résultats qu'il a obtenus :

	Fer.		Acide phosphorique.		Azote organique.	
Eau du Rhône..	traces		traces		0 milligr.	40
— de la Saône	0 milligr.	1	0 milligr.	1	1 —	28
— de source..	0 —	3	0 —	1	0 —	00
— d'égout....	1 —	20	1 —	0	2 —	91

L'eau de la Saône contient manifestement du fer et de l'acide phosphorique, unis à la matière organique azotée.

Dans l'eau du Rhône et dans l'eau de source, les résultats paraissent contradictoires, attendu que, dans l'eau de source, on trouve du fer et de l'acide phosphorique, sans azote organique, tandis que, dans l'eau du Rhône, c'est l'inverse qui se produit. Cette contradiction apparente résulte de ce que, dans le sol calcaire que l'eau de source avait traversé, la nitrification de la matière organique avait contribué à détacher l'azote du protéide primitif et à le convertir en acide nitrique.

Dans le Rhône, au contraire, si la matière organique est en solution, l'oxydation porte sur toutes les parties ; le fer et l'acide phosphorique sont à peu près libérés et précipités par le carbonate de chaux.

Dosage de la glycérine dans les savons. – M. E. MARTIN (*Moniteur scientifique* de novembre 1903, p. 797). — Pour doser la glycérine dans un savon, M. Martin a recours au procédé suivant : on prend 10 gr. de savon, qu'on dissout à chaud dans 50 cc. d'eau environ ; on décompose par l'acide sulfurique dilué ajouté sans excès ; les acides gras surnagent, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce qu'ils soient fondus ; on filtre sur un filtre mouillé ; on lave à l'eau bouillante les acides gras qui restent sur le filtre ; le filtratum est additionné d'un excès de sous-acétate de plomb liquide ; au bout d'une demi-heure, on filtre sur une fiole jaugée de 250 cc. ; on lave le filtre ; on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfurique ajouté en excès, et l'on complète 250 cc. ; on filtre de nouveau ; on prend 25 cc. de filtratum, qu'on introduit dans une fiole conique de 300 cc. ; on ajoute 25 cc. d'une solution de bichromate de potasse contenant 74 gr. 565 de ce sel pour un litre ; on additionne la liqueur de 20 cc. de SO^4H^2 dilué par moitié ; on laisse la fiole au bain-marie bouillant pendant une demi-heure ; au bout de ce temps, la glycérine est brûlée ; après refroidissement, on titre l'excès de bichromate à l'aide d'une solution composée de 160 gr. de sulfate double de fer et d'ammoniaque et de 20 gr. d'acide sulfurique pour un litre ; le titrage se fait à la touche,

en se servant d'une solution très faible de ferricyanure de potassium comme indicateur, et l'on ne commence les touches que lorsque la masse a pris une teinte vert foncé.

La relation des deux solutions est établie de la même façon : soit G la teneur centésimale du savon en glycérine ; V le nombre de cc de la solution de fer correspondant à 25 cc. de la solution de bichromate ; *v* le nombre de cc. de la solution de fer employés ; on aura :

$$G = 25 \times \frac{V - v}{V}$$

Cette méthode permet de doser la glycérine libre ; s'il reste dans le savon des matières grasses neutres, la glycérine combinée à ces matières n'est pas dosée ; il y aurait lieu de compléter préalablement la saponification pour obtenir la glycérine totale, mais le plus souvent il suffit de connaître la quantité de glycérine libre.

Recherche et dosage des nitrites dans les eaux. — M. J. DESFOURNIAUX (*Thèse de doctorat de l'Université de Lyon* [*Pharmacie*]). — Si la présence des nitrites dans les eaux est une conséquence de leur pollution, il est évident que la recherche de ces éléments devient importante et que leur dosage s'impose. En trois chapitres sérieusement documentés, le Dr Desfourniaux met au point cette question d'hydrologie.

Le premier chapitre est la discussion des nombreuses opinions émises sur la présence des nitrites dans l'eau. De toutes ces opinions, l'auteur pense qu'il serait regrettable de négliger l'analyse de ces nitrites, attendu qu'il y a lieu de les considérer comme un signe de pollution non certaine, mais tout au moins de mauvais augure (Causse). La revue des procédés connus de recherche et de dosage de ces composés termine ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, M. Desfourniaux établit sa méthode de recherche et de dosage.

1° *Méthode de recherche.* — On commence par déféquer l'eau, afin de lui enlever les matières organiques et une grande quantité de sels minéraux, puis on opère comme suit :

Dans un tube à essai, on met 10 cc. environ d'eau déféquée, qu'on additionne de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et d'un peu d'eau amidonnée, et l'on mêle ; cela fait, à l'aide d'une pipette, on laisse couler, le long des parois du tube (de façon à empêcher le mélange des deux liquides), 5 cc. d'une solution de 5 gr. d'acide salicylique dans 80 cc. d'alcool à 90°.

Si l'eau contient des nitrites, même à l'état de traces, il se forme, à la surface de séparation, un anneau bleu-violacé s'irradiant dans le bas.

2° *Méthode de dosage.* — Elle est basée sur la réaction suivante :

$$2C^6H^4 < {}^{OH}_{COOH} + Az^2O^3 + 4HI = 2C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \\ I \end{cases} + 3H^2O + 2Az + 2I$$

Si, à une solution de nitrite, on ajoute de l'iodure de potassium et de l'acide salicylique à dose déterminée et que l'on chauffe, il se forme, finalement, un composé iodé de l'acide salicylique, avec mise en liberté d'une quantité d'iode libre proportionnelle à la quantité d'acide nitreux mis en présence. Il suffit de doser, à l'aide de l'hyposulfite de soude, cet iode dissous dans l'iodure de potassium et de multiplier par un facteur de transformation pour avoir la teneur en acide nitreux.

De nombreuses expériences vérifient la méthode de recherche et de nombreuses analyses vérifient la méthode de dosage. Elles montrent aussi l'influence du chauffage, des saisons et de la matière organique sur le développement des nitrites.

En résumé, des idées originales sur la présence des nitrites dans les eaux, une méthode neuve de recherche, un procédé simple de dosage, constituent le travail du Dr Desfourniaux.

Essai de l'huile de foie de morue. — M. VADAM (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1903). — Il est très important d'essayer l'huile de foie de morue, afin de s'assurer qu'elle ne renferme pas d'huiles étrangères. M. Vadam indique, parmi les réactions connues, celles qui peuvent rendre quelques services à ce point de vue.

En première ligne, il est utile d'appliquer les deux réactions d'identité suivantes :

1° Coloration rouge-violacé, passant au brun, lorsqu'on mêle 1 goutte d'huile de foie de morue, 20 gouttes de sulfure de carbone et 1 goutte de SO^4H^2 concentré.

2° Coloration rose, passant au jaune-citron, lorsqu'on ajoute 3 gouttes d'AzO^3H à 15 gouttes d'huile.

Viennent ensuite les autres modes d'essai : détermination de la densité, indice d'iode, déviation à l'oléoréfractomètre de Jean et Amagat, indice de saponification et échauffement au contact de SO^4H^2.

La détermination de la densité ne donne pas d'indications satisfaisantes, attendu que, pour l'huile de foie de morue, la densité varie de 0,923 à 0,930, et que, pour les huiles de phoque, de poissons, de baleine, elle varie de 0,924 à 0,932. Pour l'huile de requin, la densité est un peu plus faible (de 0,912 à 0,917).

L'indice d'iode ne peut guère servir à déceler la falsification ; pour s'en convaincre, il suffit de jeter les yeux sur les chiffres suivants :

Huile de foie de morue	de 130 à 136
— de phoque	de 124 à 152
— de poissons	de 110 à 160

La recherche de l'indice d'iode ne pourrait avoir son utilité que dans le cas où l'huile ajoutée serait de l'huile de baleine ou de requin, attendu que le chiffre d'iode de ces huiles est plus faible (de 105 à 116 pour l'huile de baleine et de 104 pour l'huile de requin).

La déviation à l'oléoréfractomètre constitue le meilleur caractère pour reconnaître la fraude ; voici les chiffres que donnent les diverses huiles :

Huile de foie de morue	de 42 à 53
— de phoque	37
— de poissons	38
— de baleine	de 18 à 30
— de requin	de 30 à 30,5

On ne peut guère compter sur les indications fournies par la détermination de l'indice de saponification ; les chiffres du tableau suivant le prouvent :

Huile de foie de morue	de 182 à 187
— de phoque	de 191 à 196
— de baleine	de 190 à 191

Pour l'huile de requin seule, le chiffre est plus faible (de 150 à 170).

On ne peut que faire la même observation relativement à l'échauffement sulfurique ; ce caractère n'a son utilité que dans le cas où l'huile ajoutée à l'huile de foie de morue serait une huile végétale ; pour ces huiles, l'élévation de température causée par l'acide sulfurique varie de 58 à 68 degrés, tandis qu'elle est de 102 à 103 degrés pour l'huile de foie de morue et l'huile de foie de raie.

Réactions colorées de l'yohymbine. — M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er novembre 1903). — En dissolvant un petit cristal d'yohymbine dans SO^4H^2 additionné de son volume d'eau, et en ajoutant une trace de saccharose ou de glucose ou de furfurol, on obtient une coloration rose-vineux ; si l'on refroidit le mélange au moment où la coloration se produit et qu'on l'examine au spectroscope, de préférence dans une cuvette prismatique, qui permet de choisir l'épaisseur de liquide la plus convenable, on constate la présence d'une bande d'absorption dans la partie bleue du spectre. Cette bande s'étend des divisions 120 à 135 du spectroscope Salet réglé pour D = 100.

M. Meillère indique une deuxième réaction de l'yohymbine, mais cette réaction est commune à d'autres alcaloïdes : en chauffant l'yohymbine avec AzO^3H au bain-marie, on obtient, après évaporation, un résidu jaune picrique.

Dosage de la pyridine. — M. M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 octobre 1903).— M. François propose le procédé suivant pour le dosage de la pyridine : on prend dans un verre de Bohême une solution aqueuse de pyridine ou de chlorhydrate de pyridine contenant, d'après les prévisions, environ 0 gr. 10 de pyridine ; on l'additionne de 20 à 30 gouttes d'HCl ; on ajoute ensuite un excès d'une solution de chlorure d'or pur ; il se forme un précipité de chloraurate de pyridine. et l'on est averti que le chlorure d'or est en excès par la couleur jaune que doit avoir la liqueur surnageante ; on évapore à siccité au bain-marie ; lorsqu'on ne perçoit plus l'odeur d'HCl, on porte le verre dans un exsiccateur, pour éviter que la matière desséchée reprenne de l'humidité ; on lave le dépôt avec de l'éther pur exempt d'aldéhyde. et l'on reçoit les liquides de lavage sur un filtre sans plis ; finalement, on fait passer le précipité sur le filtre, et on lave le filtre à l'éther, jusqu'à ce que le liquide ne soit plus coloré en jaune.

Le verre retenant un peu de chloraurate de pyridine, on le lave à l'eau distillée bouillante, qui le dissout ; on réunit ces eaux de lavage dans une capsule et on les évapore au bain-marie ; après évaporation, on introduit le filtre dans la capsule ; on recouvre celle-ci d'un couvercle et l'on chauffe d'abord modérément ; plus tard, on retire le couvercle et l'on calcine. On pèse l'or qui reste comme résidu ; 79 parties de pyridine correspondent à 196.6 d'or.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Emploi du peroxyde de plomb comme absorbant dans les analyses élémentaires. — MM. DENNSTEDT et F. HASSLER (*Zeits. für analytische Chemie,* 1903, p. 417). — Le peroxyde de plomb sert à absorber les composés azotés oxygénés qui se forment toujours pendant la combustion des substances azotées ; il sert aussi à absorber l'acide sulfureux, le chlore et le brome. Comme il arrive assez souvent que l'emploi de cet absorbant donne lieu à des mécomptes, les auteurs ont entrepris d'en rechercher les causes.

Comment se comporte le peroxyde de plomb avec l'acide nitreux ? Lorsque la combustion n'est pas conduite de telle sorte qu'il y ait toujours, pour la destruction de la substance, un excès d'oxygène, même si ce dernier ne manque que passagèrement, des traces de bioxyde d'azote peuvent passer sur le peroxyde de plomb et n'être oxydées que plus tard dans le tube à chlorure de calcium ; mais si l'on a soin d'avoir toujours un excès d'oxy-

gène, on ne peut trouver, dans l'eau condensée dans le tube à chlorure, que des traces d'acide nitrique décelables seulement par la réaction de la diphénylamine et qui sont sans influence sensible sur le résultat.

Il peut arriver aussi que l'absorption de l'acide sulfureux ne soit pas complète ; cela est dû à ce qu'il se forme toujours un peu de SO^4H^2. qui peut échapper partiellement à l'absorption par le peroxyde de plomb, lorsque la partie antérieure du tube est maintenue trop froide ; le gaz lourd ne diffuse pas alors assez rapidement pour venir en contact avec le peroxyde de plomb ; lorsqu'on élève suffisamment la température, pour augmenter la mobilité des molécules de SO^4H^2, l'absorption est complète.

Le peroxyde de plomb comme absorbant pour les halogènes et les hydracides halogénés. — On sait que la combustion des substances organiques halogénées, dans un courant d'oxygène, sur du quartz platiné, donne l'iode à l'état libre, le brome presque entièrement sous le même état (95 à 99 p. 100), ainsi que le chlore pour la plus grande partie, et que le reste se dégage à l'état d'acide bromhydrique ou chlorhydrique. L'absorbant choisi doit donc être aussi efficace pour ces acides que pour les halogènes libres.

Le peroxyde de plomb convient parfaitement, excepté pour l'iode.

Le chlore et le brome se comportent de la même manière avec le peroxyde de plomb ; à la température ordinaire, il n'y a rien d'absorbé ; l'absorption ne commence qu'à 200-220 degrés, et elle est complète à 260-280 degrés. HCl est déjà absorbé à 110-120 degrés, avec formation de chlorure de plomb et de chlore libre, ce dernier s'échappant à cette basse température ; il n'est retenu qu'à 260-280 degrés. L'acide bromhydrique se comporte de même ; l'absorption est complète à 260-280 degrés.

Il y a cependant des différences dans les formes sous lesquelles les halogènes sont retenus et dans l'influence de la température sur l'absorption. A 350 degrés, il ne se forme que du chlorure de plomb, qu'on peut extraire facilement et quantitativement par l'eau chaude ; à une température plus élevée (450 degrés), il se forme un oxychlorure de plomb insoluble dans l'eau froide, difficilement soluble à chaud. La solution saturée à chaud de cet oxychlorure se trouble par le refroidissement et redevient claire par addition d'HCl, tandis que la solution saturée à froid de chlorure de plomb précipite du chlorure par addition du même acide.

Le brome et l'acide bromhydrique sont absorbés exclusivement sous forme d'oxybromure. Ce composé est encore moins soluble dans l'eau que l'oxychlorure de plomb, mais il se dissout facilement, comme le chlorure, dans une solution de carbonate ou de bicarbonate de sodium.

Cependant, la dissolution peut être influencée par l'état phy-

sique du produit de l'absorption. Au-dessous de 300 degrés, le chlorure et aussi l'oxybromure de plomb sont sous forme de poudre facilement attaquable ; à 450 degrés, il se forme des croûtes dures, et, à 500 degrés, on a une masse fondue ; le carbonate de plomb qui se produit par la décomposition avec le carbonate de sodium se dépose sur les sels de plomb non encore attaqués, de sorte que la dissolution se ralentit et n'est même jamais complète.

Il est donc indiqué, pour éviter ces inconvénients, de ne pas recourir inutilement à des températures trop élevées et de remplacer le carbonate ou le bicarbonate de sodium par une solution d'alcali caustique.

La solution alcaline, qui tient également l'hydroxyde de plomb en dissolution, est filtrée, acidifiée par AzO^3H et additionnée de nitrate d'argent, afin de précipiter le chlore et le brome ; il n'est pas nécessaire de séparer préalablement le plomb. Si le produit analysé contient également du soufre, on dose SO^4H^2 sur une partie aliquote de la solution.

Les essais qui ont été faits pour étendre cette méthode au dosage de l'iode n'ont pas réussi ; ce corps n'est qu'incomplètement retenu, même à chaud (à environ 300 degrés). Cette absorption incomplète, qui peut être due à la faible mobilité des lourdes molécules d'iode, pourrait être rendue plus complète, mais on a trouvé que l'iode est absorbé à l'état d'acide iodique, car l'addition de SO^4H^2 à la solution alcaline sépare environ 35 p. 100 de l'iode absorbé à l'état libre. Pour les corps contenant de l'iode, il faut donc conserver l'argent moléculaire comme agent absorbant ; ce moyen est du reste plus simple, quoique moins précis, pour la combustion des combinaisons chlorées ou bromées ne contenant pas d'azote, car l'augmentation de poids des nacelles donne de suite la quantité de chlore et de brome.

Les auteurs ont étudié l'absorption des halogènes et des hydracides halogénés par l'argent moléculaire ; à la température ordinaire, ces corps ne sont pas complètement retenus, mais, à 200 degrés, l'absorption est complète, de sorte qu'aux températures où se font les combustions, il ne peut y avoir perte d'halogène. Il est très remarquable qu'il ne se sépare pas d'hydrogène libre des hydracides halogénés ; cet élément est immédiatement réoxydé en eau par l'oxygène en présence ; l'argent moléculaire agit ici comme catalyseur, même à la température ordinaire.

L'acide nitreux est retenu à la température ordinaire par l'argent moléculaire à l'état de nitrite d'argent, mais il est déplacé à plus haute température. Le nitrate d'argent qu'on retrouve dans les nacelles, lors de la combustion de composés azotés, lorsqu'on n'a pas chauffé très fort, provient d'AzO^3H formé avec l'eau ; le nitrate ne se décompose entièrement qu'au rouge.

En ce qui concerne l'emploi du peroxyde de plomb comme absorbant, les auteurs rectifient encore quelques indications fausses de la littérature chimique ; on indique notamment que le peroxyde de plomb ou le minium ou l'oxyde de plomb qui en provient peut retenir de l'acide carbonique. Il y a un dégagement insignifiant d'oxygène du peroxyde à 290-320 degrés ; il est plus fort à 350 degrés, sans qu'il y ait changement de couleur, la couleur rouge n'apparaissant nettement qu'à 450 degrés. Par conséquent, le danger de former en quantité notable de l'oxyde de plomb ou du minium n'existe que si l'on chauffe sans précautions. Mais, même dans ces conditions, il n'y a pas lieu de craindre de perte d'acide carbonique, car le minium n'en absorbe jusqu'à 110 degrés que des traces ; l'oxyde de plomb en absorbe beaucoup plus, mais le carbonate de plomb formé cède déjà, quoique lentement, son acide carbonique à 200 degrés, très nettement à 210-240 degrés, et entièrement à 300-350 degrés. Les auteurs font remarquer que le chlore est absorbé par l'oxyde de plomb à froid comme à chaud et que l'oxygène mis en liberté réoxyde une autre partie d'oxyde de plomb.

E. S.

Indice d'iode de l'huile de coton, de l'huile d'arachide et de quelques autres corps gras. — M. J.-J. A. WIJS (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 692). — *Huile de coton.* — L'auteur cite les chiffres indiqués jusqu'ici comme représentant l'indice d'iode de l'huile de coton. Il est intéressant de les reproduire ici avec les noms des expérimentateurs : von Hübl, 105-108 ; Moore, 108,7 ; Girard, 108,74 ; Del Torre, 104,5-106,4 ; Dieterich, 102-108,5 ; Peters, 108-114 ; Wilson, 106-110 ; Thomson et Ballantyne, 106,8-108,3 ; Wiley, 100,9-116,9 ; de Negri et Fabris, 106,6-110,8 ; Oliveri, 104-108 ; Wallenstein et Fink, 106.5-108,0 ; Benedikt et Wolfbaner, 106-111 ; Ulzer, 110 ; Holde, 110-115 ; Dennstädt et Voigtländer, 99,0-112.2 ; Lengfeld et Paparelli, 107 ; Thörner, 106-107 ; Nicola, 106,3-108,7 ; Shukoff, 112-116 ; Reelofsen, 108,7 ; Weems et Grettenberg, 82.08-106.7. Pour la stéarine de coton, on trouve les indications suivantes : De Negri et Fabris, 88,7 ; Allen, 89,8 ; Hart, 93,6 ; Schweitzer et Lungwitz, 99,2-103.8 ; Lewkowitsch, 92,7-92,8.

L'auteur a déterminé sur 24 échantillons l'indice d'iode et le poids spécifique ; l'indice a été établi d'après son procédé (1).

	Maximum	Minimum
	—	—
Indice d'iode..................	113,1	106.0
Poids spécifique à 20 degrés	0,9225	0.9174

(1) La méthode de Wijs, pour la détermination de l'indice d'iode, est une modification de celle de Hübl et en diffère par la nature de la solution

Il n'y a pas de relation entre le poids spécifique et l'indice d'iode, comme cela a lieu pour les huiles de lin, de foie de morue, de sésame et d'arachide ; les indices varient suivant le raffinage et les traitements subis par l'huile.

L'auteur cite encore des déterminations faites sur 3 huiles avant et après purification au laboratoire ; l'indice d'iode a augmenté dans les trois cas, tandis qu'une huile d'arachide, traitée en même temps, a conservé le même indice.

Quatre échantillons de stéarine de coton ont donné 92,6 ; 88,3 ; 95,0 et 92,2.

Indice d'iode de l'huile d'arachide. — On trouve, dans la littérature, les indications suivantes : v. Hübl, 103 (101-105) ; Moore, 87,3 ; Erban, 95 ; Girard, 98,22 ; Dieterich, 87,3-90,0 ; Filsinger, 96,7-98,7 ; Peters, 98-103 ; De Negri et Fabris, 92-101 ; Benedict et Wolfbauer, 92-101 ; Ulzer, 87-99 ; Holde, 87-101 ; Thörner, 94-96 ; Del Torre, 101,3 ; Merkling, 98,3 ; Thomson et Ballantyne, 98,4-98,7 ; Schoen, 85,6-98-4 ; Lewkowitsch, 90,2 ; Oliveri, 101-105 ; Wallenstein et Fink, 98,9 ; Schweitzer et Lungwitz, 96,55-98,98 ; Crossley et Le Sueur, 92,43-100,82 ; Sadtler, 85,6-98,4 ; Rœlofsen, 97 ; Kreis, 82,7-84,6 ; Schnell, 84,4-95,0.

L'auteur a analysé, d'après son procédé, 20 échantillons d'huile d'arachide de première pression ; le tableau ci-dessous montre la relation qui existe pour ces huiles entre l'indice d'iode et le poids spécifique :

Poids spécifique	Indice d'iode moyen
—	—
0,9115 - 0,9119	86,1
0,9120 0,9124	86,5
0,9125 — 0,9129	89,6
0,9130 — 0,9134	92,0
0 9135 — 0,9139	94,3
0,9140 -- 0,9144	97,0
0,9145 — 0,9149	98,4
0,9150 — 0,9154	99,1

L'analyse de 15 échantillons d'huile de deuxième pression a donné des indices variant de 85,6 à 96,9 et des poids spécifiques de 0,9122 à 0,9155 ; la relation de ces deux constantes persiste pour les huiles de deuxième pression, quoiqu'elle soit moins nette que pour les précédentes.

iodée. Celle de Wijs consiste, en effet, en une solution, dans l'acide acétique cristallisable, de chlorure d'iode et d'iode à raison de 16 gr. 6 par litre, chacun des constituants étant employé dans la proportion donnée par le rapport moléculaire ($ICl^3 + I^2$). Le reste de l'opération se fait comme dans la méthode de Hubl. Les avantages sont les suivants : le titre de la solution d'iode est beaucoup plus stable et la détermination de l'indice d'iode est plus rapide.

L'huile d'arachide peut être débarrassée, comme l'huile de coton, d'une partie de ses glycérides solides par filtration à froid ; une margarine ainsi préparée a donné un indice d'iode de 79,4 et un point de fusion de 21 degrés 5.

Indices d'iode de quelques corps gras. — L'auteur a appliqué sa méthode à l'analyse de quelques corps gras et obtenu les résultats suivants :

Huile d'olive (échantillons du commerce) : 82,0 ; 82,2 ; 84,5 ; 86,2 ; 86,4 ; 86,6.

Huile d'amandes (échantillons du commerce) : 98,2 ; 98,7 ; 100,4 ; huiles préparées avec les amandes douces : 98,5 et 100,2

Huile de noyaux de pêche (échantillon du commerce) : 110,1.

Huile de noyaux d'abricot, préparée avec des noyaux de Californie : 100,1.

Huile de ricin (échantillons d'huile pharmaceutique pressée à froid) : 86,2 ; 86,5 ; 86,6 ; 87,0 ; 87,1 ; huile à graisser : 85,5.

Huile de croton (échantillons du commerce) : 106.6 ; 108,3 ; 109,1.

Huile de faîne (échantillon du commerce) : 120,1.

Huile de noix (échantillon du commerce) : 152,0.

Huile de noix de bancoul : 146,0.

Huile de navette (échantillon du commerce, en pression à froid) : 103,6.

Huile de laurier (échantillons du commerce) : 75,0 ; 77,1 ; 78,4.

Huile de noix de muscade (échantillons du commerce), fabrication européenne : 48,8 ; 59,7 ; 65,1 ; fabrication indienne : 50,1 ; 85,7.

Graisse de coco (échantillons du commerce) : 8,58 ; extra prima : 8,54 ; Cochin-Neige : 8,74 ; Ceylan : 8,84 ; prima Cochin : 8,39 ; prima Ceylan : 9,32 ; graisse de coco purifiée, exempte d'acide : 8,16 ; 8,61 ; 8,66 ; 8,71.

Graisse de porc (échantillon du commerce) : 50,8 ; échantillons de provenance particulière : 54.5 ; 55,7 ; 56,1 ; 56,2 ; 58,9 ; 59,9.

E. S.

Essai de la farine au point de vue de sa valeur boulangère. — M. G. BARTH (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, n° 9, p. 623). — L'auteur a particulièrement étudié la méthode de Sellnick et l'appareil Artophore. Cet appareil se compose d'une chaudière recouverte d'un dôme et chauffée à l'alcool. La vapeur nécessaire à la panification est produite par 20 cc d'eau introduits dans la chaudière et en brûlant 11 cc. d'alcool. Sellnick admet que, pendant cette opération, la température à l'intérieur du pain ne dépasse pas beaucoup 100 degrés. Cette

hypothèse serait comfirmée par des essais faits par l'auteur; la température à l'intérieur du pain variait de 100 à 103 degrés, alors qu'on avait, dans le four, 278 degrés. Le pâton à panifier est placé dans une petite capsule en porcelaine ouverte et soumis immédiatement à l'action de la vapeur. Lorsqu'on a brûlé 11 cc. d'alcool, on laisse encore le pain pendant 10 minutes dans l'appareil ; on détermine ensuite son volume au moyen de cendrée de plomb et sa porosité à la section. Pour faire le pâton, Sellnick emploie 18, 20 à 22 gr. d'eau, 30 gr. de farine, 1 gr. d'acide tartrique et 0 gr. 50 de bicarbonate de soude. La farine et les matières en poudre sont mélangées à sec, puis on incorpore la quantité d'eau nécessaire.

Les essais de panification effectués d'après les prescriptions de Sellnick n'ont pas donné de résultats suffisamment concordants. Le principal défaut de l'appareil réside en ce que la combustion de l'alcool ne fournit pas la température nécessaire à la panification; à l'intérieur du pain, cette température ne dépasse pas 85 degrés. L'auteur a éliminé cette cause d'erreur en faisant bouillir 100 cc. d'eau pendant 10 minutes dans la chaudière, mais les indications de l'appareil sont restées trop irrégulières pour permettre d'apprécier exactement la qualité de la farine.

L'auteur est d'avis qu'on doit déterminer la valeur boulangère de la farine d'après sa teneur en gluten, déterminée d'après la méthode ordinaire. Il attache beaucoup de valeur à la détermination de l'eau et de l'opacité du gluten au moyen du diaphanoscope de Ashton ; plus un gluten est vitreux, plus est grande, en général, la valeur, au point de vue de la panification, de la farine qui a servi à le préparer.

E. S.

Appréciation du froment et de la farine au point de vue de la panification. — MM. K. KOMERS et Ev. HAUNALTER (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, n° 9, p. 625). — Après avoir procédé à l'examen des caractères extérieurs du blé, on en prépare une mouture au moyen d'une meule à main, et l'on tamise. Le pâton doit toujours être préparé de la même façon, à la même consistance et avec une quantité déterminée de farine. Pour produire la fermentation, on se sert, au lieu de levure ou des poudres spéciales, de levure permanente stérile dite *Zymine*, qui est fabriquée d'après le même procédé que le ferment de Buchner.

Le poids spécifique de l'épreuve est déterminé en pesant celle-ci sur une balance d'analyse, puis la recouvrant avec une quantité connue de paraffine dont on a établi également le poids spécifique ; il ne reste qu'à peser dans un picnomètre de construction spéciale.

Les résultats obtenus par ce procédé ont donné une concor-

dance satisfaisante avec les essais faits en pratique pour déterminer la valeur boulangère de différentes farines de froment.

E. S.

Sur quelques relations entre la teneur en gluten et la valeur boulangère des farines. — M. F. REICHERT (*Biedermanns Centralblatt*), 1903, n° 11, p. 770). — L'auteur a modifié comme suit la méthode de Fleurent : 32 gr. de farine sont introduits dans un flacon jaugé à 400 cc., avec 350 cc. d'alcool à 70° contenant 0,3 p. 100 d'alcali ; on agite souvent pendant 48 heures ; on jauge ; on mélange, et, après décantation, on fait passer le liquide clair dans un autre flacon ; on obtient une solution jaune, relativement limpide, au bout de 8 jours ; 50 cc. de cette solution sont concentrés en présence d'un acide dans un ballon Kjeldahl, pour faire le dosage de l'azote ; 100 cc. servent au dosage de la gluténine ; le liquide est neutralisé avec HCl ; le précipité est receuilli sur un filtre ne contenant pas de matières azotées, et, après lavage, traité par le procédé Kjeldahl ; dans une partie aliquote du filtratum, on dose aussi la gliadine, pour servir de contrôle. Les chiffres des dosages de l'azote sont multipliés par 6,25, pour obtenir la protéine. Ritthausen employait le facteur 6,0, Osborne 5,69. Le tableau suivant donne les teneurs en protéine de différents blés et des farines qu'ils ont fournis.

	Protéine dans les grains	Protéine dans la farine	Différences
	—	—	—
Kansas	13,81 p. 100	12,24 p. 100	1,57 p. 100
Blé d'hiver (Red Winter)	12,73 —	11,16 —	1,57 —
Blé de pays	11,28 —	10,35 —	0,93 —
Squarehead (Uckermärker)	12,53 —	10,39 —	2,14 —
Nordhaüser	11,22 —	9,04 —	2,18 —
Kansas (de Markkleeberg)	13,90 —	12,53 —	1,37 —
La Plata	14,66 —	12,32 —	2,34 —
Walla-Walla	11,77 —	9,00 —	2,77 —

L'auteur donne également l'analyse détaillée des farines qu'on trouvera dans le tableau suivant :

	Protéine totale	Gluten	Gliadine	Gluténine
	—	—	—	—
Red Winter.	11,16 p. 100	9,53 p. 100	7,48 p. 100	2,04 p. 100
Blé de pays.	10,35 —	9,34 —	7,50 —	1,84 —
Squarehead..	10,39 —	9,40 —	7,45 —	1,94 —
Nordhäuser.	9,04 —	7,95 —	6,30 —	1,64 —
Kansas.....	12,53 —	10,67 —	8,56 —	2,11 —
Walla-Walla.	9,00 —	7,71 —	6,05 —	1,71 —

La teneur du gluten en gliadine varie de 77,2 à 80,8 p. 100. Fleurent avait trouvé de 66 à 82 p. 100.

Les essais faits par l'auteur, au point de vue de la panification des farines, l'ont amené aux conclusions suivantes :

Le rendement d'une farine est en relation directe avec son pouvoir absorbant pour l'eau ; ce pouvoir influe sur le poids de la pâte et sur le nombre de pains. Le rendement est aussi influencé par le développement de la pâte dans le four ; ce phénomène détermine le volume qu'aura le pain cuit.

Le pouvoir absorbant pour l'eau est en relation avec la teneur en gluten, mais la manipulation peut faire varier le rendement dans des limites assez larges.

Le développement de la pâte pendant la fermentation et pendant le processus proprement dit de la panification est déterminé par la teneur absolue en gliadine, mais la manipulation joue aussi un grand rôle. Une teneur trop élevée en gluténine peut neutraliser l'influence de la gliadine La teneur optima en gliadine est comprise entre 7 et 8 p. 100, et le minimum, pour une bonne panification, est de 5 p. 100.

Une farine dont la teneur en gluten tombe au-dessous d'une certaine limite donne un pain spongieux inacceptable ; cependant la richesse en gluten peut déjà varier dans des limites assez larges avant d'influencer la panification.

La couleur du pain, particulièrement de la croûte, est influencée par le gluten ; une teneur élevée donne à cette croûte une couleur grise.

Enfin, l'auteur estime, d'après les dosages de protéine effectués sur les pains préparés avec différentes farines, que le consommateur n'est pas intéressé à l'emploi de farines riches en gluten.

E. S.

Dosage de l'indican dans l'urine. — M. A. HELLINGER (*Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie*, 1903, p. 178). — L'auteur a essayé les diverses méthodes proposées pour le dosage de l'indican dans l'urine, et il donne la préférence à celle d'Obermayer, qu'il modifie.

Il a fait un grand nombre d'essais sur des solutions d'indican et sur des urines additionnées d'indican, et il a constaté qu'on retrouve toujours 85 p. 100 de l'indican présent dans la solution ou dans l'urine ; en conséquence, il majore de 1/6 le chiffre que donne le dosage.

On commence par acidifier légèrement l'urine avec l'acide acétique ; on l'additionne de 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb. Si la densité de l'urine est supérieure à 1040, on l'étend préalablement de son volume d'eau. L'urine, ainsi déféquée et filtrée, est mise dans une boule à décantation et additionnée de son volume de réactif d'Obermayer (2 gr. de perchlorure de fer solide ou 7 gr. 70 de perchlorure de fer du Codex, 1 litre d'HCl pur de densité = 1.19) ; on ajoute immédiatement

du chloroforme, et l'on agite pour dissoudre l'indigo ; on décante la liqueur chloroformique, et l'on renouvelle l'addition de chloroforme tant qu'il se colore en bleu ; on filtre les liqueurs chloroformiques ; on évapore au bain-marie ; on dessèche le résidu ; l'indigo obtenu est dissous dans SO^4H^2 concentré et pur ; on étend la liqueur avec de l'eau et l'on titre à l'aide d'une solution de permanganate de potasse obtenue en diluant à 200 cc. 5 cc. d'une solution à 3 p. 100 (cette solution doit être titrée avant l'essai avec une solution sulfurique titrée d'indigo) ; on ajoute la solution de permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration jaune.

Dosage colorimétrique du potassium. M. L.-A. HILL (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II. p. 548). — Cette méthode est basée sur la précipitation du potassium à l'état de chloroplatinate, qu'on réduit ensuite par le chlorure stanneux en présence d'HCl libre. La réaction est sensible à 1/1,000,000 de potasse.

A. D.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Par arrêté du 3 janvier 1904, M. Rocques, membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France et secrétaire de la rédaction des *Annales de chimie analytique*, a été promu *Officier de l'Instruction publique*. M. Vieillard, également membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Officier d'Académie*. Nous leur adressons nos bien sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

LABORATOIRE DE CHIMIE A VENDRE tout installé avec clientèle. — S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris.

ON ACHETERAIT d'occasion un **colorimètre** et un **réfractomètre**. Faire offres à M. Fages, docteur en pharmacie, à Salies-du-Salat (Haute-Garonne).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil pour déterminer la solubilité des sels dans les dissolvants autres que l'eau et à des températures supérieures à 100 degrés,

Par M. H. Cantoni,
Assistant au Laboratoire de chimie analytique
de l'Université de Genève.

M. E. L. Durand a décrit en 1902 (1) un appareil servant à déterminer la solubilité des sels dans l'eau à des températures comprises entre 0 et 50 degrés. Nous nous sommes basé sur cet appareil pour en construire un autre, pouvant servir à la détermination de la solubilité des sels dans les dissolvants autres que l'eau et à des températures plus élevées.

C'est au cours de travaux dirigés par M. le professeur L. Duparc et exécutés dans son Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève, sur la décomposition des carbonates alcalino-terreux dans les solutions de chlorures alcalins, que nous nous sommes servi de l'appareil faisant l'objet de cette note.

Le principe de la méthode consiste à chauffer à des températures supérieures à 100 degrés, sans que le liquide composé d'un sel dissous dans l'eau subisse la moindre concentration.

Nous nous sommes servi d'un récipient en verre d'Iéna de 1.250 à 1.300 cc. de capacité, à large ouverture, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, dont l un est excentrique. Dans le trou central, passe le tube d'un réfrigérant, dans l'intérieur duquel peut se mouvoir librement la tige d'un agitateur; ce dernier plonge dans le récipient et agite constamment la substance en suspension dont on veut déterminer la solubilité.

Par l'ouverture excentrique du bouchon de caoutchouc, passe un tube de verre, communiquant avec un petit cylindre creux en porcelaine de 15 millim. de diamètre et de 50 à 60 millim. de hauteur, plongeant dans le récipient. Ce cylindre est percé, à sa partie inférieure, de plusieurs petits trous. A l'intérieur de ce tube, on place un tampon de laine de verre, puis de l'amiante,

(1) *Recherches expérimentales sur la solubilité des malonates alcalino-terreux.*

jusqu'au haut de la partie percée. C'est ce dispositif qui sert de filtre.

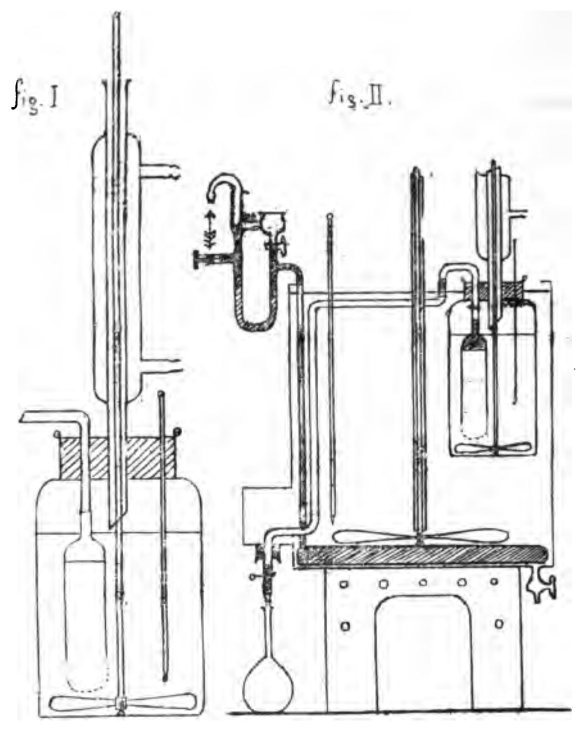


Fig. 1. — Récipient où l'on opère la dissolution ou la décomposition.

Fig. 2. — Appareil entier, montrant la manière dont le récipient est disposé dans le bain de chauffage. Pour la clarté de la figure, on n'a placé dans la cuve qu'un seul récipient ; en réalité, il y en a trois.

Le tout est plongé dans une cuve servant de bain-marie, munie d'un agitateur, d'un thermomètre et, à la partie inférieure, d'une petite chambre hémicylindrique, portant une tubulure inférieure par laquelle sort l'extrémité d'un siphon de verre communiquant avec le cylindre en porcelaine qui plonge dans le liquide et qui sert de filtre.

La cuve est remplie d'huile, afin d'atteindre plus facilement des températures supérieures à 100 degrés. L'agitateur central, remue constamment cette huile, ce qui permet d'obtenir une température égale dans toutes les parties de la cuve. La température est maintenue constante au moyen d'un régulateur à mercure (1).

(1) Nos appareils ont été construits chez MM. Leclerc et Cie, électriciens, à Genève.

Nous avons réuni, dans une seule cuve, trois de ces récipients, avec leur réfrigérant ascendant, appareil à filtration et agitateur, ce qui permet de déterminer simultanément la solubilité de trois sels différents, à une même température et pendant le même temps.

Les différents agitateurs sont mis en marche à l'aide d'un petit moteur électrique ; à la fin de l'opération, il suffit d'amorcer le siphon qui est en communication avec l'appareil à filtration, au moyen d'un aspirateur quelconque, pour déterminer les différentes prises, qui sont ensuite analysées.

Cet appareil permet de déterminer facilement, et en éliminant plusieurs causes d'erreur, le coefficient de solubilité et les équilibres chimiques qui s'établissent, à différentes températures, entre différents sels par double décomposition.

Emploi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot pour la destruction des matières organiques et la recherche de traces d'arsenic,

Par M. Gabriel Bertrand.

Dans un travail récent, j'ai réussi à expliquer les contradictions qui se sont élevées entre les chimistes, nombreux et habiles, qui se sont occupés de la question de l'arsenic normal, et j'ai montré que, jusque-là, aucune de leurs expériences, du moins sous la forme où elles ont été publiées, ne fournissait de preuves définitives, ni de l'absence, ni de l'existence de ce métalloïde chez les animaux et les plantes.

Les quantités d'arsenic qui existent à l'état normal dans les tissus sont, en général, trop petites pour qu'on ait pu les découvrir avec les méthodes alors en usage. Par contre, on ne connaissait pas les procédés de purification des réactifs que j'ai indiqués, et, inconsciemment, on introduisait toujours des traces d'arsenic au cours des expériences.

Si l'on opérait, par exemple, sur un organe facile à détruire (muscle, foie, sang, etc.), on employait peu de réactifs, et l'arsenic introduit, joint à l'arsenic normal, pouvait être en quantité trop faible pour être reconnaissable : on concluait alors à l'absence de l'arsenic. Si, au contraire, on examinait un organe résistant beaucoup à la destruction, tel que la glande thyroïde, on était obligé de prendre une plus forte quantité de réactifs ; l'impureté s'accumulait dans le résidu de l'attaque, et il arrivait un moment où, le degré de sensibilité de la méthode de recherche étant atteint, on voyait apparaître l'arsenic. Celui-ci était déclaré

normal, bien qu'il ne représentât, en général, qu'une partie du métalloïde apporté par les réactifs.

Naturellement, plus la destruction avait été difficile, plus on trouvait de métalloïde; les résultats quantitatifs eux-mêmes dépendaient beaucoup plus des conditions expérimentales que de l'existence possible de l'arsenic dans les tissus examinés.

C'est en perfectionnant la méthode classique de Marsh, au point de pouvoir déceler aisément un demi-millième de milligramme d'arsenic, et en trouvant des procédés de purification des réactifs qui permissent d'utiliser, avec certitude, une méthode aussi sensible, que j'ai rendu possible une bonne démonstration de l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme.

D'assez nombreuses expériences, sur des matériaux bien choisis, m'ont alors obligé d'admettre que l'arsenic existe vraiment à l'état normal chez les animaux et les plantes, et qu'il se rencontre, sans doute au même titre que l'azote, le soufre et le phosphore, dans tous les tissus de l'organisme. D'après ces expériences, les poils, les ongles, les cornes et, en général, les tissus kératiniques sont les plus riches de tous ; la glande thyroïde, contrairement aux résultats obtenus par M. Arm. Gautier, est parmi les plus pauvres.

Néanmoins, j'ai cru nécessaire de trouver une méthode de démonstration plus précise encore que celle dont je me suis servi. Or, toutes les difficultés actuelles résident dans la destruction, d'ailleurs incomplète, des matières organiques, destruction qui entraîne l'emploi de quantités notables d'acides sulfurique et nitrique, puis de gaz sulfureux, d'hydrogène sulfuré, d'ammoniaque, sans compter l'usage d'objets en verre, de papier à filtrer, etc. J'ai pensé qu'on arriverait peut-être au but désiré en brûlant, d'une manière intégrale, la substance organique sèche dans un vase clos, tout en platine, en présence de l'oxygène pur.

M. Berthelot avait déjà proposé et mis en pratique l'emploi de sa bombe calorimétrique pour le dosage des divers corps simples contenus dans les composés organiques (1), et M. A. Valeur avait utilisé cette méthode, légèrement modifiée, pour la détermination quantitative du chlore, du brome et de l'iode dans les mêmes composés (2).

J'ai essayé si des organes secs, d'origine animale ou végétale, subiraient, malgré leur structure et leur richesse en sels alca-

(1) *Comptes rendus*, 1899, p. 1002-1005.
(2) *Comptes rendus*, 1899, p. 1265-1266.

lins, une combustion aussi complète que des composés organiques définis, et si, après cette combustion, on retrouverait les traces d'arsenic qui pouvaient y être contenues. Le succès de mes expériences a été si complet (1) que je considère aujourd'hui l'emploi de la bombe de M. Berthelot comme absolument indiqué dans tous les cas où il s'agit de la recherche et du dosage de très petites quantités d'un élément quelconque contenu dans un organe.

L'allumage de la substance ne peut être fait à l'aide du fil de fer, à cause de l'arsenic qui est toujours présent dans ce métal. Il faut employer un fil de platine, fil dans la boucle duquel on place, suivant un artifice déjà indiqué par M. Berthelot, une petite mèche de fulmicoton. Mais ici, une précaution s'impose : celle d'employer du fulmicoton préparé avec des acides absolument purs, le fulmicoton ordinaire renfermant des traces appréciables d'arsenic.

La capsule dans laquelle je place la substance divisée en petits morceaux et desséchée est assez grande et tout à fait plate ; son diamètre atteint 40 millimètres, et sa profondeur seulement 5 millimètres.

La pression de l'oxygène, préparé par électrolyse de l'eau en présence de la soude, n'a pas besoin d'être aussi grande que dans les déterminations calorimétriques. Peu importe, en effet, qu'il reste une certaine quantité d'oxyde de carbone dans la bombe : il suffit que la matière organique disparaisse entièrement à l'état gazeux.

Après la combustion et le refroidissement, on attend encore quelques minutes, afin que les dernières particules, solides ou liquides, en suspension dans l'atmosphère de la bombe soient tout à fait déposées. S'il est nécessaire, on accumule dans la bombe le produit de plusieurs combustions.

Lorsque celles-ci sont terminées, on transvase le contenu de la bombe dans une capsule de porcelaine, en se servant d'une pipette. On rince avec un peu d'eau, qu'on joint au liquide principal, et l'on évapore à siccité au bain-marie, pour chasser l'acide azotique dû à la combustion partielle de l'azote (2). Le liquide

(1) Ces expériences ont été exécutées dans le laboratoire de chimie agricole de Meudon, grâce à l'obligeance de M. Berthelot.

(2) Les tissus organiques renfermant des chlorures, il se fait un peu d'eau régale ; si l'on évaporait dans une capsule de platine, celle-ci serait attaquée.

Pour la même raison, on peut craindre la perte d'une petite partie de l'arsenic à l'état de chlorure, au cours de l'évaporation. Si l'on voulait faire un dosage précis, il faudrait donc, au lieu d'évaporer, traiter la solution acide par l'hydrogène sulfuré. Pour le moment, je préfère suivre une

contenu dans la bombe est toujours acide, même lorsqu'on opère sur des tissus qui, brûlés à l'air, donneraient des cendres fortement alcalines, par exemple le blanc d'œuf. Il s'ensuit que le résidu de l'évaporation contient généralement des nitrates. On le reprend par quelques gouttes d'acide sulfurique pur ; on évapore de nouveau, avec précaution, jusqu'à production de fumées blanches ; enfin, après refroidissement, on ajoute un peu d'eau distillée, et l'on introduit directement la solution dans l'appareil de Marsh.

Après chaque opération, la bombe est lavée à l'acide azotique chaud, puis à l'eau distillée.

Dans les expériences que j'ai faites, je me suis toujours assuré, avant d'examiner une nouvelle substance, de la propreté absolue de la bombe, en effectuant une combustion d'essai avec du camphre. Je dois dire qu'aucune de ces combustions d'essai n'a jamais donné la plus petite trace d'arsenic (1).

Voici maintenant le détail d'une série caractéristique de ces expériences.

A. *Expériences de contrôle*. — On brûle, en trois fois, sous 30 atmosphères d'oxygène, un poids total de 3 gr. 70 de camphre. Dans un autre essai, on brûle, en deux fois, sous 30 atmosphères de pression, 3 gr. 04 de saccharose cristallisé dans l'alcool. Dans l'un et l'autre cas, on constate l'absence complète d'arsenic.

B. *Limite de sensibilité*. — 1° On brûle en une seule fois, sous 30 atmosphères, 1 gr. 05 de saccharose pur, additionné de 0 mgr. 001 d'arsenic ; on obtient un anneau très net, voisin de 1/1000 de milligramme.

2° On brûle 1 gr. 28 de camphre, qu'on a additionné de 0 mgr. 0005 d'arsenic ; on obtient un anneau net, voisin de 1/2 millième de milligramme.

Ainsi, on ne trouve pas trace d'arsenic lorsqu'on brûle une substance organique pure ; on peut retrouver nettement une quantité d'arsenic aussi faible que 1/2 millième de milligramme, lorsqu'on l'ajoute préalablement à cette même matière organique (2).

technique plus simple, car j'ai surtout en vue une démonstration d'ordre qualitatif. Les résultats qu'elle donne ne sont que plus probants.

(1) Avec les modifications que je lui ai fait subir, la méthode de Marsh donne un anneau. et un anneau très net, avec un demi-millième de milligramme d'arsenic ; mais ce n'est pas là la limite de sensibilité : on perçoit encore un enduit faible, grisâtre, plus visible sur un fond noir que sur un fond blanc, avec des quantités moindres, peut-être 1/5 de millième de milligramme.

(2) La bombe en platine donne seule des résultats exacts ; avec les bombes émaillées, on introduit toujours des traces d'arsenic.

C. *Arsenic normal.* — 1° *Ecaille de tortue de mer.* — On a brûlé, en trois fois, 5 gr. 29 d'écaille. Pression de l'oxygène : 30 atmosphères.

Résultat : anneau très net, d'environ 0 mgr. 0015.

2° *Eponge.* — On en a brûlé, en trois fois, 4 gr. 80. Même pression de l'oxygène.

Résultat : anneau très net, d'environ 0 mgr. 0015.

3° *Peau de germon.* — Le poids de matière brûlée, en trois fois, a atteint 6 gr.

Résultat : bel anneau de 0 mgr. 002 environ.

4° *Blanc d'œuf.* — Les œufs avaient été achetés à Paris et les blancs séchés à froid, dans le vide, sur l'acide sulfurique. On a fait deux expériences : la première, sur 4 gr 97, en trois combustions, et la seconde, sur 5 gr. 18, aussi en trois combustions.

Résultats : la première expérience a donné un anneau faible, mais très net, de 0 mgr. 0005 environ ; on n'a rien obtenu dans la seconde.

3° *Glande thyroïde.* — Une glande thyroïde, provenant d'une génisse de 18 mois élevée à l'Ecole d'Alfort dans des conditions de garantie complète (1) et pesant 1 gr. 79 après dessiccation, a été brûlée, en une seule fois, sous 25 atmosphères de pression.

Résultat : trace arsenicale presque invisible, perceptible seulement sur un fond noir.

Ainsi, après destruction à la bombe, et grâce à la méthode extraordinairement sensible de recherche que j'ai décrite, quelques grammes de tissu animal suffisent à donner des anneaux d'arsenic très nets. Les tissus de nature kératinique, comme l'écaille de tortue, l'éponge (2) ou la peau de germon donnent facilement des résultats mesurables : les autres, comme le blanc d'œuf et la glande thyroïde, donnent les anneaux les plus faibles.

Ces résultats, donnés par une méthode très simple et très précise, vérifient ceux que j'avais déjà publiés et lèvent tous les doutes concernant l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme.

(1) La même génisse dans les organes (foie, peau, cornes, poils, ongles) de laquelle j'avais déjà reconnu l'existence de l'arsenic.

(2) La recherche de l'arsenic dans l'écaille de tortue et de l'éponge a été faite deux fois avec des résultats identiques.

Relation existant entre la proportion de gluten du blé et la proportion des matières azotées,

Par M. E. Fleurent.

Dans deux communications faites à l'Académie des sciences en 1897 (1), Aimé Girard insistait sur la nécessité de modifier les anciennes méthodes d'analyse des blés et sur les services que pouvait rendre, à l'agriculture et à la meunerie, l'application d'un système nouveau, mettant en évidence les résultats qui caractérisent la valeur industrielle des produits destinés à être transformés en farine panifiable. C'est que, à cette époque déjà, l'attention des intéressés était attirée par les conséquences de la diminution progressive du gluten des blés de grande culture, diminution telle que, sur le marché de Paris, la richesse moyenne des farines avait passé de 10,10 en 1871, à 7,80 en 1895, soit une perte de 2,3 p. 100. Dans un travail publié au *Bulletin du Ministère de l'Agriculture* (n° 6, année 1899), j'ai montré qu'il fallait rechercher cette diminution dans le remplacement, irraisonné et de plus en plus grand, des vieux blés français par les variétés à grand rendement d'importation étrangère; de plus, dans une étude présentée, en 1900, au Congrès international de la meunerie, j'ai prouvé que, dans le même ordre d'idées, les critiques faites contre le système de la mouture moderne étaient sans fondement.

Cependant, si, depuis quelques années, les méthodes rationnelles d'analyse ont pénétré peu à peu dans le contrôle des moulins, elles sont restées à peu près lettre morte pour l'agriculture; il s'ensuit que la valeur industrielle des blés a continué à baisser de telle façon que les grains donnant des farines à 6,5—7 p. 100 de gluten sont, à l'heure actuelle, couramment offerts aux meuniers qui, bien entendu, ne peuvent les payer au prix correspondant à celui des blés plus riches que la boulangerie leur réclame. On aura une idée de l'importance qu'a prise la culture de ces blés inférieurs en lisant le rapport que vient de publier M. Vuaflart, directeur de la station agronomique du Pas-de-Calais, rapport qui montre que, sur 29 variétés de la grande culture du Nord, 11 seulement peuvent être réputées comme bonnes, 5 sont douteuses et 13 sont reconnues mauvaises, les farines qu'elles produisent contenant seulement de 6 à 7 p. 100 de gluten. La situation critique à laquelle conduira à bref délai la continuation de cet état de choses n'est d'ailleurs plus niée par personne, et la Société des agriculteurs de France vient de se joindre à l'Association nationale de la meunerie française pour

(1) *Comptes rendus*, 1897, p. 876 et 926.

nommer une Commission chargée d'étudier les moyens d'y porter remède.

La question étant ainsi posée, il m'a paru utile de publier quelques observations générales recueillies au cours des études que je poursuis depuis huit années sur la teneur en matières azotées des blés français et étrangers.

Lorsqu'on examine, dans les publications anciennes et modernes, les textes relatifs à la composition des blés, on est frappé de ce fait que les matières azotées y sont toujours calculées en bloc d'après le dosage de l'azote total, et que c'est ce dosage qui dirige la classification. Souvent même, par une interprétation absolument erronée, c'est ce total des matières azotées qu'on exprime sous le nom de gluten.

On s'exposerait à de cruels mécomptes en continuant à baser, sur cette méthode, la recherche des meilleurs blés à cultiver. En effet, en dehors des cas que je citerai plus loin, la loi qui tend à admettre que la quantité de gluten contenu dans le grain de blé est proportionnelle à la quantité totale des matières azotées ou autrement dit que le rapport $\frac{\text{gluten}}{\text{matières azotées}}$ est un chiffre constant comporte de nombreuses exceptions. Le tableau suivant, qui donne la composition de 17 blés, choisis parmi ceux que j'ai analysés depuis l'année 1895, donne une idée des erreurs qu'on peut commettre en adoptant la valeur absolue de cette règle. Ce tableau se rapporte à des blés de grande culture, choisis parmi les variétés anciennes et nouvelles, de manière à représenter l'image fidèle des produits offerts actuellement à l'industrie meunière.

Variétés.	Blé entier. Matières azotées totales.	Blé entier. Gluten.	Rapport du gluten aux matières azotées.	Classification ayant pour base : Matières azotées totales.	Classification ayant pour base : Gluten
	p. 100	p. 100			
Pel et Der (1895)	13,05	8,66	0,66	1er rang	3e rang.
Nonette de Lausanne (1901)	13,00	7,10	0,54	2e »	9e »
Bordeaux (1896)	12,92	8,92	0,69	3e »	2e »
Dattel (1901)	12,28	8,30	0,67	4e »	5e »
Pel et Der (1902)	12,25	9,40	0,77	5e »	1er »
Bordeaux (1902)	11,90	8,50	0,71	6e »	4e »
Mouton (1896)	11,39	8,11	0,71	7e »	6e »
Roux (Charente-Infér.) (1895)	11,27	6,53	0,58	8e »	11e »
Dattel (1902)	10,20	7,40	0,72	9e »	7e »
Des Landes (1895)	10,16	6,05	0,59	10e »	13e »
Blanc (Charente-Infér.) (1895)	9,93	6,76	0,68	11e »	10e »
Blanc de Bergues (1895)	9,86	5,91	0,60	12e »	14e »
De Louesmes (1896)	9,74	7,20	0,74	13e »	8e »
Goldendrop (1901)	9,70	5,90	0,60	14e »	15e »
Gris de Saint-Laud (1900)	9,39	6,40	0,68	15e »	12e »
Victoria roux (1900)	8,70	5,80	0,66	16e »	16e »
Stand'up (1895)	7,89	5,65	0,72	17e »	17e »

Ce tableau montre, en outre : 1° que des blés qui contiennent une même quantité de matières azotées totales peuvent avoir une teneur en gluten différant de 1,3 à 1,82 p. 100 ; 2° inversement que des blés contenant la même proportion de gluten peuvent avoir une richesse en matières azotées différant de 0,4 à 3,26 p. 100.

Cette variation est due, pour la plus grande partie, à la différence entre les proportions d'enveloppes et de germes contenus dans les diverses variétés, différence qui peut atteindre 6 p. 100 du poids total. Elle s'atténue lorsque les blés présentent une richesse supérieure à 10 p. 100 de gluten, ainsi qu'on peut le voir en examinant la composition des blés tendres russes et des blés durs, pour lesquels la classification suit assez rigoureusement la richesse en azote total.

Le tableau précédent, qui se rapporte à des blés dont la culture est considérée comme rémunératrice, montre (et l'étude faite par M. Vuaflart conduit à des conclusions identiques) que la richesse en gluten n'est pas incompatible avec le rendement et qu'elle est surtout une question de variété ; mais la meilleure conclusion qu'on puisse en tirer, c'est que, pour la recherche des blés destinés à donner satisfaction à la fois à la boulangerie et à l'agriculture, le dosage de l'azote total est insuffisant ; il doit être remplacé par le dosage du gluten, sur lequel repose la valeur industrielle des produits allant à la mouture. Je me propose de montrer prochainement qu'en se plaçant dans des conditions bien déterminées, ce dosage conduit toujours à des résultats concordants.

Réactions colorées de l'acide molybdique,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Chargé du service des recherches de chimie pure à l'Institut de recherches scientifiques et industrielles de Malzéville.

Dans une communication récente (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1904, I, p. 82), M. Matignon a attiré l'attention sur quelques réactions colorées des polyphénols et de l'acide vanadique; cette note m'engage à faire connaître une réaction colorée analogue, que j'utilise depuis plusieurs années pour caractériser l'acide molybdique, et que j'ai appliquée à l'industrie du cuir et de sa teinture.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de tannin à une solution d'acide molybdique ou d'un molybdate, il se produit une coloration orangé, tirant sur le rouge si la solution

molybdique est concentrée, et sur le jaune si la solution est diluée.

Cette coloration constitue un caractère sensible.

Une solution de molybdate d'ammoniaque contenant 0 gr. 1 d'acide molybdique par litre, soit 1/10.000 d'acide molybdique, prend une belle teinte jaune-orangé, lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes d'une solution de tannin. La réaction est encore très sensible dans les solutions renfermant 1/100.000 d'acide molybdique, et, pour peu qu'on concentre la solution, il est facile de caractériser, dans un tube à essais, un millionième d'acide molybdique en solution aqueuse.

Il est nécessaire d'opérer en solution neutre, tout excès d'acidité diminuant beaucoup la sensibilité de la réaction et pouvant même l'empêcher en solution très diluée.

J'ai cherché si d'autres substances, présentant, comme le tannin, des fonctions phénoliques, possèdent également la propriété de servir de réactif du molybdène.

La résorcine, l'hydroquinone, le gaïacol, la phloroglucine, qui ne donnent aucune réaction avec les vanadates, sont également sans action sur l'acide molybdique. Il en est de même d'un grand nombre d'amines phénoliques.

Les acides gallique et pyrogallique se comportent comme le tannin et donnent, comme lui, des colorations orangé, d'une sensibilité analogue à celle du tannin. Cette coloration n'est pas modifiée par l'ébullition et, quelle que soit la concentration de la solution d'acide molybdique et de celle du tannin, il ne se forme jamais de précipité ; le molybdo-tannate qui se forme augmente beaucoup la solubilité des différents molybdates, des molybdates d'ammoniaque et de soude, en particulier.

La réaction avec l'acide pyrogallique paraît un peu plus sensible que celle avec le tannin.

Il y a proportionnalité entre l'intensité de la coloration et la quantité de tannin ajoutée, pour de très grandes dilutions, mais il n'y a aucune proportionnalité en ce qui concerne l'acide molybdique, ainsi que j'ai pu m'en convaincre par une série d'essais comparatifs au colorimètre Dubosc ; on ne peut donc pas, par ce procédé, effectuer le dosage colorimétrique de l'acide molybdique.

Un grand nombre d'extraits tannifères se comportent comme le tannin, l'extrait de bois jaune, en particulier ; seul, l'extrait de campêche ne donne pas de coloration caractéristique, mais un précipité brun.

Par concentration, le tannate de molybdène fournit un dépôt d'aspect cristallin.

Le fer ne gêne pas la réaction, à condition que la quantité de tannin ne soit pas supérieure à celle nécessaire à la formation du molybdo-tannate. Dans le cas où l'on aurait ajouté trop de tannin, il suffirait de prendre une goutte de l'émulsion noire et de la déposer sur une feuille de papier à filtrer blanc ; le tannate de fer se dépose, et l'on voit les bords de la goutte prendre une teinte jaune.

Le tungstène donne, comme le molybdène, une teinte jaune avec le tannin, mais beaucoup moins sensible, et il est, du reste, facile de la distinguer, par l'action sur l'hématéine : l'acide tungstique donne une coloration rouge-noir, tandis que l'acide molybdique donne un précipité.

Détermination indirecte de la matière grasse dans le lait,

Par M. Pierre.

Dans la plupart des laboratoires, l'analyse du lait comporte les dosages de l'extrait sec, du lactose, de la matière grasse, de la caséine et des cendres. De tous ces dosages, c'est évidemment celui de la matière grasse qui est le plus long et le plus incommode, témoin les innombrables procédés qu'on a proposés pour le rendre plus rapide, sinon plus correct.

J'ai tenté d'appliquer à cette détermination une méthode indirecte, ne comportant que la prise de densité et le dosage de l'extrait sec. Les résultats que j'ai obtenus, même pour des laits anormaux, ayant toujours été satifaisants, je crois intéressant de signaler cette méthode.

Le principe initial est le suivant : la densité de l'extrait dégraissé (extrait-beurre) est invariable et égale à 1,6, tandis que celle du beurre à 15 degrés est 0,93. Si l'on appelle E l'extrait sec pour 100 cc., B le poids de beurre p. 100 et *d* la densité à 15 degrés du lait, par rapport à l'eau distillée à 15 degrés, on aura :

$$100\,d = 100 - \left(\frac{E - B}{1{,}6} + \frac{B}{0{,}93}\right) + E$$

Cette équation donne, après simplification :

$$B = 0{,}84\,E - 222\,(d - 1)$$

relation simple, qui permet de calculer B en fonction de E et de *d*.

Etant donnée la grandeur du facteur qui multiplie (d — 1), il est de toute nécessité de déterminer très exactement la densité d jusqu'à la quatrième décimale ; il faut donc renoncer complètement, pour cette détermination, à l'emploi du lacto-densimètre, dont l'approximation assez grossière peut conduire à des erreurs sensibles dans l'estimation du taux de la matière grasse ; il est nécessaire de recourir à la méthode du flacon.

Dans les essais que j'ai entrepris pour établir la valeur de cette formule, j'ai opéré de la façon suivante : l'extrait sec était déterminé sur 10 cc., par évaporation à 90 degrés jusqu'à poids constant, et la densité était prise au moyen d'un picnomètre taré sec, puis plein d'eau distillée à 15 degrés. Pour effectuer les dosages de matière grasse de comparaison, j'évapore 25 cc. de lait au bain-marie, en présence de sable et de carbonate de chaux ; le résidu, détaché et trituré, est épuisé à l'éther dans un tube effilé.

Les chiffres obtenus par ce dernier procédé ont toujours concordé avec les résultats calculés au moyen de la formule précédente, et cela, même dans le cas de laits écrémés ou mouillés à très haute dose.

J'espère donc que ce procédé rendra quelques services dans les laboratoires où l'on effectue un grand nombre d'analyses de lait.

Sur l'emploi de la méthode viscosimétrique pour contrôler la composition des liquides et spécialement du lait.

Par M. P. Micault.

Au nombre déjà considérable de méthodes physiques qui sont actuellement en usage pour l'essai rapide des liquides (ébulliométrie, cryoscopie, colorimètrie, polarimétrie, densimétrie, etc.) et qui peuvent rendre des services aux chimistes vient s'ajouter un procédé nouveau, qui, jusqu'à ce jour, n'avait pas franchi la porte des laboratoires, mais que sa sensibilité, la commodité de son emploi, appellent sans doute à un certain avenir. La *méthode viscosimétrique* est fondée, en principe, sur le frottement intérieur des liquides (viscosité), mesuré suivant la méthode déjà ancienne de Poiseuille par la durée du passage d'un volume déterminé de liquide dans un tube capillaire d'une certaine longueur. Ce frottement intérieur ou viscosité variant considérablement avec la nature du liquide, avec sa teneur en éléments dissous, etc., on comprend que le temps qu'il met à s'écouler d'un pareil appro-

prié soit de nature à donner d'utiles renseignements sur sa composition.

Ce qui avait restreint ou empêché jusqu'ici l'application d'un principe aussi fécond, c'est d'abord qu'il n'a guère fait l'objet que d'études théoriques ; c'est aussi la complication, la délicatesse et la fragilité du dispositif de laboratoire employé, et enfin, en l'absence de tables de correction, la nécessité d'opérer à



température constante (la viscosité variant notablement avec la température). Dès que l'application en a été sérieusement tentée, elle a donné immédiatement les meilleurs résultats pour le contrôle du lait, alors que les autres méthodes physiques étaient impuissantes à donner des indications utiles. Tous les moyens proposés, en dehors de l'analyse chimique, pouvaient en effet, être tournés par les fraudeurs de lait avec la plus grande facilité; l'emploi classique du densimètre, notamment, a, depuis longtemps, été reconnu trompeur, l'écrémage ayant

pour effet de relever la densité du lait, alors que le mouillage là diminue, d'où il résulte que la seconde fraude masque la première. La viscosité, au contraire, offre cette avantage inappréciable d'être notablement diminuée dans les deux cas, à tel point que deux échantillons de lait, l'un pur, l'autre écrémé et mouillé habilement, de façon à rétablir la densité normale, mettront à s'écouler, le premier 3 minutes 6, le second 2 minutes 15 seulement, soit une différence de plus de 50 secondes. La fraude est ainsi facilement décelée.

L'appareil qui utilise ce principe, brévetó sous le nom de viscosimètre, a été appliqué spécialement au lait et mis récemment dans le commerce avec des tables complètes sous le nom de *lacto-viscosimètre* (1). Il se compose tout simplement d'un réservoir minuscule de cuivre, étamé à l'intérieur, monté sur trois pieds (V. fig.) ; en haut se visse un bouchon métallique, traversé par un tube de rentrée d'air ; en dessous, un robinet commande l'entrée d'un tube de verre fin, protégé par une gaîne de métal. La forme et les dimensions de l'appareil ont été étudiées de manière à donner, pour tous les liquides ou solutions ayant une viscosité peu éloignée de celle de l'eau, le maximum de sensibilité, le diamètre du tube de verre restant assez grand pour éviter l'obstruction, et la durée de l'écoulement ne dépassant pas quelques minutes.

Le fonctionnement est des plus simples : le réservoir une fois rempli avec quelques centimètres cubes du lait à examiner, on revisse le bouchon, et l'on ouvre le robinet ; le lait traverse le tube et s'échappe goutte à goutte dans un godet où plonge un thermomètre ; on compte avec une montre à secondes la durée exacte de l'écoulement depuis l'ouverture du robinet. Il ne reste plus qu'à recourir aux tables, qui donnent immédiatement, pour toutes les durées d'écoulement comprises entre 1 min. 34 et 4 min. 41, et pour les températures comprises entre 5 et 30 degrés ; 1° l'indice de viscosité du lait soumis à l'essai ; 2° sa valeur ou qualité générale (très mauvais, mauvais, faible, médiocre, passable, assez bon, moyen, bon, très bon, riche) ; 3° sa richesse probable en beurre, de 0,01 à 5,94 p. 100.

Une courte note, qui accompagne les tables, indique les principes de l'application de la méthode à d'autres liquides que le lait, l'extension du procédé étant pour ainsi dire illimitée. En effet, en dehors des solutions de sels ou d'acides (qui échappent

(1) L'appareil est en vente chez M. Micault, 2, rue de la Banque, à Bar-le-Duc.

à ce mode de contrôle, par suite de l'irrégularité de la loi régissant les variations de leur viscosité, sans doute à cause de phénomènes électrolytiques), il n'est guère de liquide alimentaire ou industriel (solutions aqueuses de sucre, de dextrine, d'albuminoïdes, de glycérine, etc., lait animal ou lait humain, bière, vin, cidre, huiles, pétroles, etc.) auquel on ne puisse applipliquer utilement ce procédé.

Recherche et dosage des nitrites dans les eaux,

Par M. Lucien Robin.

Les *Annales de chimie analytique* du 15 février dernier relatent un procédé de dosage des nitrites dans les eaux, extrait de la thèse de M. J. Desfourneaux et basé sur la mise en liberté de l'acide nitreux par l'acide salicylique, en présence de l'iodure de potassium, l'iode devenu libre étant dosé par l'hyposulfite de soude.

Je crois devoir rappeler qu'en juillet 1898, j'ai publié dans le même Recueil (1) un procédé dont je suis l'auteur et qui consiste à déplacer l'acide nitreux par l'acide acétique en présence d'un iodure alcalin, pour doser ensuite l'iode à l'aide de l'hyposulfite de soude et déterminer ainsi la quantité de nitrites contenus dans une eau.

Tout en laissant à la thèse de M. J. Desfourneaux l'intérêt qu'elle présente, en ce qui concerne l'exposé et la discussion des opinions émises sur la présence des nitrites dans les eaux, je désire faire remarquer que son procédé de dosage et de recherche n'est qu'une variante de celui que j'ai moi-même proposé.

Essai du benzonaphtol,

Par M. A. Jorissen.

Bien que la solubilité dans divers dissolvants, la température de fusion et d'autres caractères permettent de distinguer le naphtol β du benzonaphtol, il arrive, paraît-il, que ces médicaments sont confondus ou qu'on délivre du benzonaphtol renfermant du naphtol β.

A l'article benzoate de naphtol, le Codex français décrit deux essais permettant de distinguer les produits en question et de déceler la présence du naphtol β dans le benzoate de naphtol.

Voici ces deux essais :

1° Une pastille de potasse caustique, introduite dans un soluté

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 263.

chloroformique de benzoate de naphtol *bien sec,* ne doit pas se colorer en bleu, *après une simple ébullition* ;

2° Un soluté alcoolique de benzoate de naphtol, additionné d'un égal volume d'acide azotique, ne doit pas se colorer en *rouge-cerise* lorsqu'on y fait tomber quelques gouttes d'azotate acide de mercure.

Le premier de ces essais doit être exécuté dans des conditions spéciales, et les résultats en sont parfois douteux.

La réaction suivante, sans être spécifique du naphtol β, permet de distinguer les deux médicaments et de reconnaître des mélanges dans lesquels le naphtol β se trouve à la dose d'un centième : on agite 20 centigr. de produit avec 2 cc. d'acide acétique glacial, puis on ajoute 1 à 2 gouttes d'acide nitrique à 63 p. 100 (acide officinal) ; s'il s'agit de benzonaphtol, le liquide ne se colore pas, tandis qu'il prend une coloration jaune très nette, si l'on opère sur du naphtol β ou même sur un mélange renfermant 1 p. 100 de ce dernier produit.

Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé,

Par M. Pontio,

Chargé des recherches et du contrôle chimiques au Sous-Secrétariat d'Etat des Postes et Télégraphes.

Suite (1)

Dosage des matières minérales par incinération directe.

J'ai soumis à l'action du feu quatre échantillons de composition connue. Ces échantillons ont été incinérés en même temps dans des capsules de porcelaine de Saxe, munies de leur couvercle. La température du moufle a été élevée graduellement, sans atteindre le rouge sombre, jusqu'à ce que les fumées provenant de la destruction des hydrocarbures aient disparu totalement. Les couvercles ont été ensuite enlevés, et chaque capsule a été placée sur champ, de façon que le fond ne soit pas en contact direct avec le moufle, qui doit, à ce moment-là seulement, atteindre le rouge très sombre. Lorsque le carbone attaché aux parois des capsules a disparu, les cendres sont pesées après refroidissement dans le dessiccateur.

Si nous comparons les résultats obtenus avec la composition donnée, nous trouvons que les écarts sont insignifiants pour une

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904,* p. 46.

analyse commerciale. Ils sont, en général, un peu plus faibles. Néanmoins, ils sont suffisamment concordants, et la moyenne des trois essais, pour chaque échantillon, peut être considérée comme la composition moyenne des mélanges en matières inertes. Je conviens avec Henriques que cette méthode n'est pas très rigoureuse, surtout lorsque les mélanges contiennent des sulfates ou des oxydes métalliques. En présence du carbone de la gomme, les sulfates peuvent se réduire en partie ; les oxydes peuvent se combiner au soufre libre pour former des sulfures. Les différences dues à ces causes d'erreurs sont cependant négligeables, quand il s'agit d'une analyse commerciale, et je pense qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte. Il n'en est pas de même si les mélanges contiennent du carbone libre ou du sulfure de mercure. Dans ces conditions, l'erreur est appréciable, et le dosage des matières minérales, par incinération, ne peut être exact. On emploie alors le procédé par digestion indiqué plus haut :

Analyse de quatre échantillons de gommes mélangées, non vulcanisées :

	Echantillon A	Echantillon B
Composition donnée :		
Para	50,09	51,282
Craie, Oxyde de zinc, Talc	47,30	46,154
Soufre	2,598	2,564
	99,988	100,000
Composition trouvée :		
Eau d'interposition	0,80	0,80
Groupe de l'alcool (matières résineuses et soufre libre)	4,00	3,60
Matières minérales (moyenne de 2 essais).	46,70	46,00
Gomme par différence	48,50	49,60
	100,00	100,00

	Echantillon C	Echantillon D
Composition donnée :		
Para	57,575	53,443
Craie, Oxyde de zinc, Talc	39,696	43,943
Soufre	2,727	2,612
	99,998	99,998

Composition trouvée :

Eau d'interposition..	1,00	0,80
Groupe de l'alcool (matières résineuses et soufre libre)...........	3,60	3,40
Matières minérales (moyenne de 2 essais).	40,10	42,70
Gomme par différence.................	55,30	53,10
	100,00	100,00

En examinant les tableaux ci-dessus et en comparant la composition donnée avec la composition trouvée, on remarque, tout d'abord, une différence sensible dans le pourcentage de la gomme, mais, si l'on ajoute à la gomme trouvée par différence la quantité d'eau d'interposition et la gomme oxydée soluble dans l'alcool, on aura, en tenant compte du soufre libre également soluble dans l'alcool absolu, les résultats suivants :

Echantillon A.

Gomme par différence		48,500
+ Eau d'interposition...........		0,800
+ Matières résineuses — soufre ...	4,000 − 2,598	= 1,402
	1,402	50,702

Echantillon B.

Gomme par différence...........		49,600
+ Eau d'interposition...........		0,800
+ Matières résineuses — soufre...	3,600 − 2,564	= 1,036
	1,036	51,436

Echantillon C.

Gomme par différence....... . ..		55,300
+ Eau d'interposition...		1,000
+ Matières résineuses — soufre ...	3,600 − 2,727	= 0,873
	0,873	57,173

Echantillon D.

Gomme par différence		53,10
+ Eau d'interposition..		0,80
+ Matières résineuses — soufre...	3,400 − 2,612	= 0,788
	0,788	54,688

A part l'échantillon C, tous les résultats sont un peu forts, par rapport à la quantité de gomme donnée ; cela tient à ce que le pourcentage des matières minérales trouvé est un peu plus faible que celui qui a été indiqué dans la composition.

Les matières minérales ont été dosées par incinération directe, en prenant les précautions que j'ai indiquées pour ce procédé. On peut remarquer que ces résultats, sans être rigoureux, sont cependant suffisamment exacts pour pouvoir apprécier, à 1 ou 2 p. 100 près, la quantité de matières minérales et celle de la gomme, approximation qui suffit dans la généralité des cas.

(*A suivre*)

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réaction colorée de l'acide vanadique. - M. C. MATIGNON (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 11 janvier 1904). — Si l'on ajoute à une solution de vanadate d'ammoniaque un peu de tannin solide, il se produit une belle teinte bleue ; on obtient la même réaction en évaporant à siccité la solution vanadique et en plaçant sur le résidu de l'évaporation une goutte de solution de tannin. On peut caractériser ainsi l'acide vanadique dans une solution n'en contenant pas plus de 2 millimètres cubes par litre.

On obtient la même réaction avec l'acide gallique et avec l'acide pyrogallique ; rien de semblable ne se produit avec la résorcine, l'hydroquinone, le gaïacol et la phloroglucine.

Nous avons dit que la coloration se produit avec une solution contenant 2 millimètres cubes d'acide vanadique ; la coloration qu'on obtient est faible, mais, si l'on ajoute à cette solution de l'éther ordinaire, après addition de quelques flocons d'acide pyrogallique, on voit apparaître, après agitation, une coloration rouge-brun.

On n'obtient pas cette coloration avec tous les éthers ; M. Matignon désigne sous le nom d'éthers actifs ceux qui la donnent, et il a cherché à déterminer la cause qui rend l'éther actif ; supposant que l'activité de l'éther devait être attribuée à la présence de l'éthénol (ou alcool vinylique) et sachant que l'éthénol a, d'après Polleck et Thümmel, la propriété de donner un précipité blanc avec une solution de sublimé et de bicarbonate de potasse, il a constaté que les éthers actifs donnaient la réaction de l'éthénol, tandis que les éthers inactifs ne la donnaient pas. De plus, mettant à profit la propriété que possède la potasse de détruire l'éthénol en le résinifiant, il a pu rendre inactifs des éthers actifs en les additionnant de potasse.

En enlevant l'éthénol à l'éther, M. Matignon a pu obtenir des éthers inactifs, en agitant, à plusieurs reprises, les éthers actifs avec de l'eau.

On peut rendre actifs des éthers inactifs en les ozonisant ; en faisant traverser les éthers inactifs par un courant d'oxygène ozonisé, l'éther ne devient pas immédiatement actif ; il se forme un peroxyde d'éther, et, abandonné à lui-même, cet éther peroxydé s'est montré actif au bout d'un an.

Dosage du mercure par électrolyse dans les recherches toxicologiques. — M. BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de septembre 1903). — Un certain nombre d'auteurs disent qu'il est facile de rechercher et de doser le mercure par voie électrolytique dans les expertises médico-légales. Le fait n'est pas exact. Qu'on traite directement les matières par l'électrolyse ou qu'on ne les soumette à cette opération qu'après les avoir acidulées par l'acide nitrique, il se produit une mousse qui devient un obstacle à l'exécution de la manipulation. L'addition de AzO^4H précipite les matières albuminoïdes ; le précipité obstrue les lumières des robinets ou l'intérieur des tubes capillaires faisant partie de l'appareil qu'on a imaginé pour rendre plus complète, en modérant la vitesse du courant, l'électrolyse des liquides organiques. Enfin, ces albuminoïdes constituent un électrolyte très résistant, et, si l'on augmente l'intensité des courants pour vaincre la résistance, on produit une mousse encore plus abondante.

M. Barthe s'est livré, à propos d'une expertise toxicologique dont il était chargé, à un certain nombre d'expériences ; il a soumis à l'électrolyse des solutions de sels minéraux de mercure en se servant de l'appareil de M. Riche ; l'énergie électrique était fournie par deux accumulateurs, et la cathode était un cylindre de platine sans fond, ayant une surface de deux décimètres carrés. Avec une solution de sublimé additionnée d'AzO^3H ou de cyanure de potassium, il a retrouvé à peu près exactement, adhérant à la cathode, la quantité de mercure contenu dans le sublimé mis en expérience. Il a obtenu le même résultat avec le benzoate de mercure et avec l'hermophényl, soit en milieu nitrique, soit en milieu cyanuré.

En opérant sur des liquides albuminoïdes, du liquide d'ascite par exemple, additionnés d'un sel mercuriel, la quantité de mercure déposé est de beaucoup inférieure à la quantité contenue dans le sel mercuriel. Il se produit une mousse qui fait plus ou moins obstacle à l'électrolyse, et la précipitation du mercure est incomplète.

En définitive, on doit considérer le dosage du mercure dans les liquides albuminoïdes par électrolyse comme ne devant être jamais effectuée directement, quelles que soient les modifications apportées à l'électrolyte (addition de cyanure de potassium ou d'acide nitrique). L'électrolyse de ces liquides doit être précédée de la destruction de la matière organique par l'une des méthodes classiques.

Monosulfure de sodium, réactif indicateur dans le dosage du glucose par la liqueur de Fehling. — M. L. BEULAYGUE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 4 janvier 1904). — On sait qu'il est parfois assez difficile, lorsqu'on fait, à l'aide de la liqueur de Fehling, le dosage du glucose contenu dans une urine, de saisir le moment précis où la liqueur est décolorée. Dans le rapport qu'il a présenté au Congrès de chimie appliquée tenu à Berlin en 1903, M. Denigès a indiqué les divers réactifs proposés pour remédier à cet inconvénient, et il donne la préférence au ferrocyanure de potassium.

M. Beulaygue propose, dans le même but, l'emploi du monosulfure de sodium. Voici comment il conseille de procéder : au fur et à mesure des affusions successives de liquide sucré dans la liqueur cupropotassique, on prend, avec un agitateur de verre, une goutte du mélange en ébullition, qu'on dépose sur la surface postérieure de deux feuilles superposées de papier à filtrer blanc ; la feuille supérieure retient les particules d'oxyde cuivreux entraînées avec l'agitateur, et la feuille inférieure n'est imbibée que par le liquide seul ; on détache alors cette dernière, et l'on touche la partie mouillée, sur la surface qui n'était pas en contact avec la feuille supérieure, avec une goutte de solution aqueuse au dixième de monosulfure de sodium pur et cristallisé ; il se forme, sur la partie touchée, au contact de la solution cupropotassique non encore réduite, une tache noire due à la formation du sulfure de cuivre; cette tache prend une teinte brune de moins en moins foncée au fur et à mesure que le phénomène de réduction approche du terme final, et, lorsque cette réduction est complète, la feuille de papier inférieure cesse de se colorer. Ce phénomène est encore plus facile à saisir si l'on regarde par transparence la partie touchée avec la solution de monosulfure de sodium.

Ce réactif ne peut donner de garanties d'exactitude satisfaisantes que si l'on s'en est servi pour effectuer, au préalable, le titrage de la liqueur de Fehling avec laquelle on opère.

Inconvénients du papier pour la filtration des eaux dans lesquelles on dose la matière organique. — M. LENORMAND (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 5 février 1004). — Qu'il s'agisse de l'eau de mer ou de l'eau douce, on doit s'abstenir de la filtrer au papier lorsqu'on désire y doser la matière organique.

M Lenormand a pris un filtre Laurent d'un demi-litre, qu'il a rempli d'eau de mer, et celle-ci a été recueillie dans quatre fioles jaugées de 100 cc. ; la quantité de matière organique, qui était, avant la filtration, de 0 milligr. 9, était de 9 milligr. 725 pour les premiers 100 cc. ; pour les autres portions de 100 cc., elle a été de 4 milligr. 925, 2 milligr. 075 et 1 milligr. 450.

M. Lenormand a répété la même expérience avec des filtres de diverses marques, et les résultats ont été les mêmes : une eau de mer contenant 1 milligr. 150 de matière organique en contenait, après filtration dans les divers papiers, de 2 milligr. 200 à 7 milligr. 550.

Pour l'eau douce, une eau qui contenait, avant filtration, 1 milligr. 700, en contenait, après filtration, une quantité variant de 2 millig. 700 à 7 milligr. 800.

M Lenormand a pris un filtre Laurent, sur lequel il a filtré une eau contenant 1 milligr. 8 de matière organique; après avoir empli ce filtre une première fois, l'eau filtrée contenait 5 milligr. 350; au deuxième lavage, la quantité de matière organique n'était plus que 3 milligr. 125 ; au troisième lavage, elle est tombée à 1 milligr. 8.

Ces expériences prouvent que les filtres cèdent de la matière organique à l'eau salée ou douce qui les traverse et que, après deux lavages successifs, un filtre finit par ne plus rien céder à l'eau.

Quoi qu'il en soit, le chimiste qui se propose de doser la matière organique dans une eau doit se garder de filtrer cette eau ; s'il désire séparer les impuretés insolubles qui la souillent, il se bornera à la laisser reposer et à la décanter.

Coloration des pâtes alimentaires. — M. J. OGIER (Travaux du Comité consultatif d'hygiène, 1901). — Sur la demande des fabricants de pâtes alimentaires, le Comité consultatif d'hygiène a été appelé à se prononcer sur l'emploi des matières colorantes jaunes, dérivés sulfoconjugués du naphtol, pour la coloration des pâtes alimentaires.

Les fabricants de ces pâtes ont à leur disposition les matières végétales suivantes :

1° Le safran, qui a l'inconvénient d'être d'un prix élevé et de communiquer aux pâtes auxquelles on l'ajoute son goût et son odeur caractéristiques ;

2° La racine de curcuma, qui doit être rejetée, en raison de son goût, de son odeur désagréable et de la quantité considérable qu'il faut employer pour obtenir une teinte satisfaisante ;

3° La berbérine, extraite de l'épine-vinette, qui est d'un jaune trop verdâtre et qui possède une grande amertume ;

4° Le jaune de graine de Perse, dont la teinte rougeâtre rend la pâte invendable.

Quant à la coloration au moyen des jaunes d'œufs, elle est insuffisante et très variable ; elle est, de plus, d'un prix beaucoup trop élevé (il faut 500 œufs, représentant une valeur de 50 francs, pour colorer 100 kilogr. de pâte vendus 60 francs).

M. Ogier est d'avis qu'on peut employer les couleurs jaunes

dérivées du naphtol, dont une dose très minime suffit pour obtenir la couleur désirée. Il a fait quelques expériences sur la toxicité du jaune de naphtol : des lapins ont reçu journellement, pendant 5 à 6 jours, par la voie buccale, des doses de sulfonaphtol l'élevant à 0 gr. 1, 0 gr. 3 et 0 gr. 5, c'est-à-dire capable de colorer 10, 30 et 50 kilogr. de macaroni ; aucun symptôme d'empoisonnement n'a été constaté, et l'autopsie n'a révélé aucune lésion.

Nouvelles réactions colorées de l'asaprol. — M. BARRAL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er septembre 1903). — On connaît déjà les réactions suivantes de l'asaprol ou abrastol : avec le perchlorure de fer, coloration bleue ; avec le nitrate mercurique, coloration rouge; avec l'acétate d'urane, coloration ponceau ; avec l'acide chromique, précipité brun ; avec AzO^3H, coloration jaune.

M. Barral indique les nouvelles réactions suivantes : avec le réactif Ymonnier (bichromate de potasse 1 gr., AzO^3H 1 gr., eau 100 gr.), précipité brunâtre, avec liquide orangé ; avec le réactif Berg (perchlorure de fer officinal 2 gouttes, HCl 2 gouttes, eau 100 gr.), coloration bleue à froid, devenant jaune à l'ébullition ; avec le réactif de Frœdhe, coloration jaune-brun ; avec le formol et SO^4H^2, fluorescence verte, disparaissant avec une grande quantité d'eau ; avec le persulfate de soude, coloration jaune-verdâtre à chaud, passant au brun-verdâtre, puis au brun-orangé ; avec le sulfomolybdate d'ammoniaque, coloration jaune-verdâtre à chaud, passant au bleu.

Réactions de l'hermophényl. — M. BARRAL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er septembre 1903). — On ne connaît guère, comme réaction colorée de l'hermophényl, que la coloration violette qu'il donne avec le perchlorure de fer.

M. Barral indique les réactions suivantes : avec SO^4H^2 concentré, coloration jaune à chaud, rien à froid ; avec le réactif de Berg, coloration rouge améthyste à froid, orangé rougeâtre à chaud, avec précipité brun ; avec le réactif de Frœdhe, coloration jaune à chaud, passant au jaune-brun, puis au brun et enfin au rouge-améthyste ; avec le persulfate de soude, coloration rose à froid, jaune à chaud ; avec le réactif de Mandelin, coloration bleu-verdâtre, passant au vert-émeraude par la chaleur; avec SO^4H^2 formolé, coloration rouge-brun très intense.

Dosage de l'ammoniaque dans les urines. — M. DEMON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er octobre 1903). — Depuis quelques temps, on accorde une importance au dosage de l'ammoniaque dans l'urine, parce qu'on considère l'augmen-

tation de ce corps comme un signe de l'insuffisance hépathique ; on constate aussi son augmentation dans l'inanition, dans les fièvres, dans le cancer, dans le diabète, etc. Il est donc intéressant d'avoir à sa disposition un procédé donnant des indications exactes. M. Demon donne la préférence au procédé de Folin, qui consiste à distiller l'urine pendant un temps déterminé en présence de la magnésie ; l'ammoniaque qui se dégage est recueillie dans une liqueur acide. Lorsqu'on chauffe l'urine, une partie de l'urée est hydrolysée, et sa décomposition contribue à augmenter la quantité d'ammoniaque distillée ; il y a donc lieu de tenir compte de la portion d'ammoniaque provenant de la décomposition de l'urée ; pour cela, on se base sur les travaux de MM. Berthelot et André, qui ont constaté que la décomposition de l'urée en solution aqueuse et à l'ébullition, en présence de la magnésie, est sensiblement proportionnelle à la durée de l'ébullition ; en conséquence, on prend le résidu de la première distillation ; on ramène le volume du liquide au volume primitif, et l'on procède à une deuxième distillation, en ayant soin de faire durer l'ébullition exactement le même temps que pour la première distillation ; pour savoir la quantité d'ammoniaque qui se trouvait dans l'urine, on n'a qu'à retrancher l'ammoniaque obtenue dans la deuxième distillation de celle obtenue dans la première.

M. Demon opère de la manière suivante : dans le ballon de l'appareil d'Aubin, il introduit 2 gr. de magnésie récemment préparée, 440 cc. d'eau distillée et 10 cc. d'urine ; il observe le moment précis où commence l'ébullition, et il fait bouillir pendant quarante-cinq minutes ; il reçoit l'ammoniaque dans un vase conique contenant 15 cc. de SO^4H^2 N/10, additionnés de 100 cc. d'eau et de 10 gouttes de teinture de tournesol ; l'ammoniaque est dosée par différence à l'aide de la soude N/10.

Il détache ensuite le ballon et il y ajoute une quantité d'eau suffisante pour ramener le liquide à son volume primitif ; il procède à une deuxième distillation de quarante-cinq minutes, et l'ammoniaque qui distille est reçue dans une liqueur sulfurique semblable à la précédente, après quoi l'ammoniaque est dosée, comme précédemment, par différence.

La différence des chiffres obtenus dans les deux expériences donne les chiffres de l'ammoniaque correspondant aux sels ammoniacaux.

M. Demon a expérimenté sur plusieurs urines, dans le but de se rendre compte des différences que donne le dosage de l'ammoniaque pratiqué sur des urines fraîchement émises et sur les mêmes urines vingt-quatre heures après leur émission ; dans certains cas, l'ammoniaque est plus que doublée dans l'urine émise depuis vingt-quatre heures.

On peut éviter l'alcalinisation de l'urine, c'est-à-dire la décom-

position de l'urée qu'elle renferme, en l'additionnant de 5 p. 100 de fluorure de sodium. Il résulte des expériences faites par M. Demon que l'urine ainsi fluorée donne exactement, vingt-quatre heures après l'émission, la même quantité d'ammoniaque que lorsqu'elle vient d'être émise, ce qui démontre que l'excès d'ammoniaque qu'on trouve dans l'urine émise depuis vingt-quatre heures résulte de la décomposition de l'urée par l'action diastasique des microbes urophages.

M. Demon a constaté que, si l'on ajoute à l'urine seulement 1 p. 100 de fluorure de sodium, la décomposition de l'urée n'est pas complètement entravée ; cela tient à ce que le fluorure de sodium, rencontrant les sels calcaires de l'urine, se transforme en fluorure de calcium insoluble, d'où il résulte que l'action antiseptique du fluorure ajouté ne peut s'exercer.

Les chimistes, ayant la possibilité de recourir au fluorure de sodium pour empêcher la décomposition de l'urée, peuvent doser l'ammoniaque sur la totalité des urines émises en vingt-quatre heures, ce qui donne toujours des indications d'une plus grande valeur qu'en opérant sur l'urine provenant d'une seule émission.

Dosage de l'iode dans les huiles iodées. — M. LAFAY (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'avril 1903). — Pour procéder à ce dosage, on prend un creuset de nickel, de cuivre ou de fer, dans lequel on pèse 1 gr. de l'huile à essayer ; on ajoute 5 à 6 gr. de potasse caustique exempte de chlore et 5 à 6 cc. d'alcool ; on chauffe, d'abord lentement, afin de saponifier l'huile et afin d'évaporer l'alcool, ainsi que l'eau que contient la potasse ; peu à peu le savon noircit ; les acides gras se décomposent ; on couvre alors le creuset de son couvercle, afin d'éviter les projections ; lorsque la destruction du corps gras est terminée, il reste dans le creuset des parcelles de charbon, qui contiennent l'iode et le chlore à l'état de sels potassiques ; après refroidissement, on traite le contenu du creuset par l'eau, en ayant soin de laver le couvercle ; on filtre ; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus avec le nitrate d'argent.

Si l'on veut doser l'iode seul, on acidule nettement avec SO^4H^2 la solution alcaline ci-dessus obtenue, qu'on a introduite dans une fiole de 500 cc. environ, bouchée à l'émeri ; on ajoute 20 à 30 cc. de sulfure de carbone pur, préalablement lavé avec une solution concentrée de permanganate de potasse ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution concentrée de nitrate de soude ; on agite vivement pendant cinq minutes ; on s'assure que l'addition de 3 à 4 gouttes de solution de nitrate de soude ne met plus d'iode en liberté ; on décante alors la solution aqueuse dans un flacon de 2 litres environ ; le sulfure de carbone, qui tient l'iode en solution, est lavé à deux ou trois reprises avec 200 cc. d'eau

distillée, et, chaque fois, les eaux de lavage sont décantées et ajoutées dans le flacon de 2 litres ; on arrête les lavages lorsque l'eau n'est plus acide ; on verse, dans le flacon de 2 litres, 10 à 15 cc. de sulfure de carbone, destiné à dissoudre, par une agitation prolongée, les petites quantités d'iode qu'ont pu entraîner les lavages ; lorsque le sulfure de carbone s'est déposé, on décante dans un autre flacon de 2 litres, et l'on procède à un nouveau traitement par 10 cc. de sulfure de carbone, qui suffit à dissoudre tout l'iode entraîné ; on rejette l'eau qui surnage ; on réunit le sulfure de carbone des deux flacons de 2 litres ; on le lave jusqu'à disparition de toute acidité ; on le réunit au sulfure de carbone de la fiole de 500 cc., et l'on dose directement l'iode avec une solution d'hyposulfite de soude titrée. Il suffit de savoir que 0 gr. 1953 d'hyposulfite de soude équivaut à 1 centig. d'iode.

Si l'on veut doser simultanément l'iode et le chlore, on prend la solution alcaline résultant de la calcination en présence de la potasse caustique, qu'on acidule avec AzO^3H et dans laquelle on ajoute une solution de nitrate d'argent ; il se forme un précipité mixte de chlorure et d'iodure d'argent, qu'on lave à l'eau bouillante par décantation, en ayant soin de jeter les eaux de lavage sur un filtre taré, qui retient les parcelles de précipité entraînées ; lorsque les eaux de lavage ne sont plus acides et qu'elles ne précipitent plus par HCl, on ajoute 100 cc. d'une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque obtenue en dissolvant 100 gr. de carbonate d'ammoniaque dans 900 cc. d'eau froide et ajoutant 22 cc. d'ammoniaque officinale ; on porte à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, et l'on décante sur le filtre taré qui a servi à recevoir l'eau des précédents lavages ; un deuxième traitement au sesquicarbonate d'ammoniaque, effectué de la même façon, contribue à dissoudre la totalité du chlorure d'argent ; l'iodure d'argent resté sur le filtre est lavé à l'eau distillée, séché et pesé ; son poids, multiplié par 0,5405, donne le poids de l'iode contenu dans 1 gr. de l'huile essayée, si l'on a opéré sur 1 gr.

On ajoute ensuite au filtratum, qui contient le chlorure d'argent en solution dans le sesquicarbonate d'ammoniaque, un excès d'AzO^3H, qui le précipite de nouveau ; on filtre ; on lave ; on sèche et l'on pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0,2474, donne le poids du chlore.

La réaction d'Adamkiewicz dans la recherche des albuminoïdes. — M. DUPOUY (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1903). — Adamkiewicz a signalé, en 1876, la réaction qui porte son nom et qui sert à caractériser les matières albuminoïdes ; cette réaction consiste en une coloration violette qui se produit lorsqu'on ajoute à une substance albuminoïde de l'acide acétique et SO^4H^2 concentré. La coloration est

accompagnée d'une fluorescence verte, et, si l'on examine au spectroscope, on observe un spectre analogue à celui de l'urobiline, caractérisé par une bande située entre les lignes *b* et F de Frauenhofer.

Cette réaction n'est pas toujours très nette, et M. Dupouy a cherché quelles sont les conditions les plus favorables pour sa formation ; ses essais lui ont permis de constater que la coloration se produit plus régulièrement lorsqu'on emploie un mélange de 2 parties d'acide acétique cristallisable pour une partie de SO^4H^2. D'autre part, la réaction est plus nette lorsque, après avoir lavé le tube avec l'alcool, puis avec l'éther, on enflamme les petites portions de ce dernier liquide qui sont restées dans le tube.

M. Dupouy s'est alors demandé quelle peut être la substance qui se forme pendant la combustion de l'éther, et il a supposé que cette substance devait être de l'aldéhyde ; il esaya alors de réaliser la réaction d'Adamkiewicz en ajoutant une goutte de solution au millième de formol du commerce, et il obtint, au contact des matières albuminoïdes, une belle coloration violette, avec une faible fluorescence. Si l'on examine le liquide coloré au spectroscope, on voit une large bande comprise entre le rouge et le bleu; ce spectre d'absorption diffère de celui qui a été signalé par Adamkiewicz et qui est analogue au spectre de l'urobiline.

Pour faire la réaction, on prend dans un tube 1 cc. de SO^4H, 2 cc. d'acide acétique cristallisable et une goutte de solution de formol.

A l'aide de cette réaction, M. Dupouy a constaté que, parmi les échantillons de peptones qu'il avait à sa disposition, les peptones liquides étaient seules à donner la réaction d'Adamkiewicz.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur le titrage du fer par le permanganate de potasse. — M. A. SKRABAL (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 359). — L'auteur discute la théorie de la réaction d'oxydation des sels ferreux par le permanganate de potasse en solution sulfurique ou chlorhydrique, et il décrit les essais qu'il a faits pour fixer exactement l'influence de HCl sur le titrage lorsque la solution est pure ou qu'on fait intervenir un sel, notamment un sulfate ou un sel de manganèse ; ces corps étrangers peuvent jouer le rôle de catalyseurs.

De cette première partie, l'auteur conclut que, dans l'oxydation des sels ferreux par le permanganate de potasse, il se forme

un oxyde de fer primaire (FeO^2 ou Fe^2O^5 ou FeO^3). Cet oxyde primaire peut oxyder des corps dits récepteurs, qui, dans les mêmes conditions, ne sont pas attaqués par le permanganate de potasse. HCl peut jouer ce rôle. L'élément actif de l'oxyde primaire est son cation; celui d'HCl est l'ion chlore. Le dégagement de chlore peut encore être augmenté en présence du sulfate d'ammonium. La quantité de permanganate employée en excès peut être diminuée : 1° en titrant en solution faiblement acide ou alcaline; 2° en employant des sels (sulfates), qui diminuent la concentration des ions chlore et celle des cations du sel d'oxyde de fer primaire ; 3° en employant des sels qui peuvent agir par transposition sur ce sel d'oxyde primaire, l'oxyde ou le sel résultant de la transposition réagissant moins fortement avec HCl que l'oxyde primaire du fer ; le sulfate de manganèse a cette propriété. Il faut aussi éviter avec HCl la présence de toutes les substances qui peuvent également agir comme récepteurs.

Lorsqu'on titre en solution sulfurique, il faut éviter un grand excès de cet acide.

L'auteur étudie ensuite les différents moyens auxquels on peut avoir recours pour réduire les sels ferriques et les substances qui servent à établir le titre de la solution de permanganate de potasse. Le moyen de réduction le plus fréquemment employé, pour le titrage en solution sulfurique, est le zinc ; la solution de celui-ci laisse un résidu insoluble, provenant du carbone qu'il contient et qui non-seulement agit comme réducteur sur le permanganate de potasse, mais peut aussi agir comme récepteur pendant le titrage. Il faut donc, après la réduction, séparer ce résidu par filtration et opérer sur une partie aliquote du filtratum ; il n'y a pas à craindre de réoxydation du ferrosel pendant cette opération, car l'auteur a constaté qu'une solution de sulfate ferreux n'avait perdu que 0.32 p. 100 de son titre au bout de 24 heures. Dans tous les cas, il faut vérifier la pureté du zinc employé ; il faut environ 100 gr. de zinc pour 1 gr. de fer ; la solution du zinc dans SO^4H^2 étendu doit être colorée en rouge par une goutte de permanganate de potasse. On doit aussi vérifier si cette solution ne contient pas de substance capable d'agir comme récepteur ; pour cela, on prend le titre d'une solution de sulfate ferreux pur, et l'on fait un nouveau titrage en présence de la solution de zinc ; le volume étant le même dans les deux cas, on doit trouver le même résultat.

Le zinc présente l'inconvénient de réduire l'acide titanique ; les minerais qui contiennent beaucoup de titane ne peuvent donc être analysés par cette méthode. On n'a pas encore étudié l'hydrure de palladium, proposé par Gintl comme moyen de réduction.

Un excellent réducteur, en présence d'HCl, est le chlorure stanneux ; on opère dans ce cas d'après la méthode de Zimmer-

mann-Reinhardt. Cette méthode est la suivante : la solution chlorhydrique chaude est réduite par le chlorure stanneux en faible excès ; celui-ci est séparé après refroidissement par le chlorure de mercure, et l'on titre la solution ferreuse par le permanganate de potasse en présence du sulfate de manganèse. L'auteur a fait des essais avec cette méthode, et il a constaté que l'influence de HCl n'est pas complètement supprimée, car la formation de chlore emploie environ 0 cc. 06 de permanganate N/10 ; cette surcharge s'élève même à 0 cc. 11 et 0 cc. 13 lorsqu'il y a du calomel en suspension, et la cause en serait due à l'apparition intermédiaire de l'oxyde primaire de fer ; c'est encore le cation de celui-ci qui agit comme oxydant sur le chlorure de mercure, car la surcharge s'accentue avec sa concentration. On doit, par suite, limiter au minimum l'excès de chlorure stanneux employé pour réduire le sel ferrique, et il faut s'astreindre à observer les conditions fixées pour la méthode de Reinhardt, comme cela a lieu pour tout procédé empirique.

Enfin, il faut encore considérer que le chlorure stanneux réduit aussi les sels cuivriques et que la méthode Reinhardt est inapplicable en présence d'une certaine quantité de cuivre.

Pour fixer le titre de la solution de permanganate de potasse, on emploie un sel de fer, car la méthode Margueritte est empirique, la réaction du permanganate sur les ferrosels pouvant être influencée par d'autres corps, même en solution sulfurique. Il faut aussi adopter un poids atomique uniforme, les poids 55.9 et 56 pouvant donner des différences de 0.18 p. 100.

Le sulfate ferreux ou le sulfate de fer ammoniacal peuvent être souillés par des cristaux isomorphes de sels de zinc, de magnésium, de manganèse, etc.

Le mieux est d'employer du fer pur ; l'auteur montre que le procédé électrolytique de Classen, pour préparer du fer pur, donne un produit qui contient du carbone, même avec une tension inférieure à 4 volts ; on y a trouvé aussi de l'hydrogène. On obtient un meilleur résultat en électrolysant une solution de sel ferreux neutre ou faiblement acide, en employant une anode en fer et une faible intensité de courant à la cathode ; il se dépose sur celle-ci un précipité de fer métallique brillant, blanc et bien adhérent. Au moyen de l'appareil à électrolyse de Hanamann, on relie les pôles d'un accumulateur par une résistance de 20 ohms, de sorte que la chute de tension soit de 0.1 volt par ohm. A 4 ohms, on met l'appareil électrolytique en dérivation. Comme électrolyte, on se sert d'une solution de 40 à 50 gr, du sel double de Mohr dans environ 400 cc. d'eau ; l'anode est une lame de platine sur laquelle on a précipité du fer d'une solution d'oxalate, ainsi que l'a indiqué Classen ; comme cathode, on se sert de deux plaques de platine tarées. En une nuit, on obtient environ 0 gr. 5 de fer, la dimension des deux cathodes étant de 25

sur 10 millimètres. Le précipité de sulfate ferrique basique qui se forme par oxydation pendant l'électrolyse n'influe pas sur la pureté du dépôt. Après l'électrolyse, les électrodes sont lavées à l'eau, à l'alcool absolu, puis à l'éther anhydre, maintenues pendant une demi-minute à l'étuve et conservées sous l'exsiccateur.

Ce fer pur se dissout très lentement dans SO^4H^2 étendu.

Si l'on voulait établir le titre d'une solution de permanganate de potasse avec du fil de clavecin, il ne faudrait pas prendre pour base, dans le cas de titrage direct, la quantité de fer *réelle* indiquée par l'analyse de ce fil, car, pendant la dissolution, il se forme des substances oxydables provenant des impuretés ; ces substances, surtout celle qui provient du carbure, agissent comme récepteurs et sont énergiquement oxydées par le sel d'oxyde primaire. Treadwell a, par suite, conseillé de prendre pour base la teneur *apparente* en fer indiquée par le titrage avec une solution de permanganate de potasse préalablement titrée elle-même avec du fer pur. Skrabal n'accepte pas cette façon de procéder, car le titre de solutions d'usage courant se trouve alors sous l'influence de trois déterminations analytiques qui peuvent elles-mêmes donner des résultats variables avec les conditions dans lesquelles on opère. Il préfère supprimer l'influence de substances étrangères et se baser sur le titre réel du fil de clavecin. Celui ci est dissous dans l'acide ; le sel ferreux formé est oxydé ; la réduction et le titrage sont effectués d'après le procédé Reinhardt-Zimmermann ; s'il y a du cuivre dans le fil employé, il faut en tenir compte, 1 de Cu correspondant à 1 de Fe.

L'auteur termine en rappelant que la méthode de dosage titrimétrique du fer est plus ou moins empirique et que, pour cette raison, les titrages et la fixation du titre doivent toujours se faire dans des conditions identiques.

E. S.

Même sujet. — M. A. CLASSEN. — Dans la même revue (p. 516), A. Classen conteste l'exactitude des faits avancés par Skrabal relativement à la préparation du fer pur par électrolyse ; dans son laboratoire, Verwer a préparé du fer exempt de carbone même à haute tension (7-8 volts) en arrêtant la réduction au moment voulu. La séparation de carbone qui se produit ensuite est dûe à la réduction du résidu d'acide carbonique, l'électrolyte contenant du carbonate d'ammonium et de l'hydrocarbonate.

E. S.

Recherche du sulfure de carbone. — M. P. BOMPARD (*Industria chimica*, 1903, p. 278). — Verser dans un tube à essai 10 cc. du liquide dans lequel on veut rechercher des traces de sulfure de carbone ; recouvrir l'ouverture du tube d'une bandelette de papier à filtrer, imprégnée d'une solution concentrée de

potasse dans l'alcool absolu ; chauffer légèrement à l'ébullition ; déposer la bandelette de papier dans un verre de montre contenant quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 5 p. 100. 1/2000 de sulfure de carbone donne au papier une coloration jaune intense de xanthogénate de cuivre. A. D.

Le perchlorure de fer pour différencier les acides tartrique, citrique et oxalique. — M. ROSENTHALER (*Archiv der Pharmacie*, 1903, p. 479). — En solution très étendue, les tartrates alcalins *neutres* donnent, avec le perchlorure de fer, un précipité jaune, soluble dans les acides et les alcalis.

Avec les oxalates et les citrates alcalins, le même réactif donne un précipité qui a la couleur du sesquioxyde de fer.

Si l'on ajoute du ferrocyanure de potassium aux solutions *neutres* de tartrates, d'oxalates ou de citrates alcalins, préalablement additionnées de perchlorure de fer, on obtient, avec les tartrates, un trouble violet ; avec les oxalates, une solution verte et limpide ; avec les citrates, une solution jaune-verdâtre et limpide.

Emploi de l'acide fluorhydrique dans les analyses métallurgiques. — M. R. FRIED (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1903, p. 176). — L'auteur préconise l'emploi de 1 à 3 cc. d'acide fluorhydrique pur, qu'on ajoute après l'attaque du fer, de l'acier, de la fonte, du ferro-silicium, des minerais et des pyrites de fer par HCl ou AzO^3H ; on obtient, par cette méthode, une attaque absolument complète au bout d'un temps excessivement court, ce qui n'est jamais obtenu par l'emploi de HCl et AzO^3H, qui doit fréquemment être suivi d'une désagrégation.

L'auteur a obtenu des résultats excessivement probants pour le dosage du phosphore, du manganèse, du cuivre, du fer, du graphite dans les ferro-silicium et dans les aciers Bessemer, dans le fer, etc. De même, l'emploi de l'acide fluorhydrique favorise l'attaque des minerais de pyrites de fer, ainsi que des scories. La durée du travail est diminuée de 50 p. 100 au moins.

En ce qui concerne l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique, l'auteur prétend qu'elle est presque nulle, en tout cas sans importance, attendu qu'il s'est servi des mêmes vases pendant trois mois et qu'il continue à s'en servir.

Dosage de la strychnine. — M. F.-J. SMITH (*American Journal of pharmacy*, 1903, p. 253). — La méthode qui donne les meilleurs résultats est celle de Keller, modifiée par Gordin.

Les alcaloïdes bruts provenant de 8 à 10 gr. de substance sont dissous dans 15 cc. de SO^4H^2 à 3 p. 100 au bain-marie ; après

refroidissement, on ajoute 3 cc. d'un mélange froid d'AzO^3H (D=1,42) et d'eau à volumes égaux; après dix minutes de contact, pendant lesquelles on agite trois ou quatre fois, le liquide rouge est traité dans un séparateur par 25 cc. de soude à 10 p. 100; le liquide doit être légèrement alcalin; on le reprend par 20 cc. de chloroforme, puis, à deux reprises, par 10 cc. de ce même liquide; les solutions chloroformiques sont réunies et filtrées à travers un filtre double sur une fiole tarée; on lave avec un peu de chloroforme, et l'on ajoute à la solution de strychnine 2 à 3 cc. d'alcool amylique pur, volatil à 128-132 degrés sans résidu.

Cette addition a pour but d'empêcher la décrépitation de la strychnine.

On évapore et l'on sèche à 135-140 degrés. A. D.

Réactions colorées de la morphine et de la codéine. — M. E. GABUTTI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1903, p. 481). — La morphine et la codéine donnent avec SO^4H^2 concentré chaud et le chloral ou le bromal, des colorations très nettes : violacée pour la morphine, vert-bleuâtre pour la codéine. La codéine contenant de la morphine se colore en brun-violacé.

La coloration obtenue avec la codéine devient peu à peu rougeâtre, puis rosée.

Essai de l'aloès. — M. MARTIN WILBERT (*American Journal of pharmacy*, 1903, p. 264). — L'aloès ne doit pas contenir plus de 10 p. 100 d'eau et de 3,5 p. 100 de cendres. Il doit être presque entièrement soluble dans l'alcool (50 p. 100), dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque à 1 p. 100.

Il doit donner la réaction de Borntræger pour l'émodine ; traité par SO^4H^2 concentré, il ne doit pas prendre de coloration bleue, lorsqu'on fait arriver à la surface du mélange des vapeurs d'AzO^3H (absence d'aloès du Natal).

Les aloès peuvent être divisés en deux groupes généraux :

Aloès à barbaloïne, donnant la réaction de Borntræger pour l'émodine, mais ne donnant pas de coloration rouge par AzO^3H ou le réactif de Klunge;

Aloès à barbaloïne et iso-barbaloïne, donnant la réaction de Borntræger et une coloration rouge avec AzO^3H et le réactif de Klunge. A. D.

Altérabilité du lactate ferreux sous l'action de la lumière. — M. JORISSEN (*Journal de pharmacie de Liège* d'octobre 1903). — Désirant se rendre compte du degré d'altérabilité du lactate ferreux sous l'action de la lumière, M. Jorissen a

divisé en trois portions un échantillon de lactate ferreux de très bel aspect ; l'une de ces portions a été renfermée dans un flacon en verre blanc bouché à l'émeri, et le flacon a été placé à la lumière sur la fenêtre du laboratoire ; une deuxième portion, introduite dans un flacon semblable, a été placée à l'obscurité dans une armoire ; quant à la troisième portion, elle a été mise dans un sac en papier et renfermée dans l'armoire obscure.

Au bout de quinze jours, le sel exposé à la lumière avait jauni à la surface ; l'aspect des autres portions n'avait pas changé.

Trois mois après, le lactate ferreux placé à la lumière avait bruni à la surface ; les deux autres portions étaient exemptes d'altération.

Il est donc indispensable de conserver le lactate ferreux à l'abri de la lumière.

Détermination du pouvoir diastasique des préparations d'enzymes. — M. A. POLLAK (*Zeits. für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, 1903, p. 729). — L'auteur décrit le procédé de Egloffstein, qu'il trouve plus commode que celui de Lintner. Pour l'essai d'extraits de malt solubles, on opère de la manière suivante : l'empois d'amidon est préparé au moyen d'amidon d'arrow-root pur, ayant une teneur en eau de 10 à 15 p. 100, et qui, en ce qui concerne sa température de gélatinisation et sa dissolution par l'enzyme, occupe le milieu dans la série des différents amidons. On prépare une solution à 2 p. 100 de l'extrait à essayer et 300 cc. d'empois à 3 p. 100 ; on broie l'amidon dans un mortier avec de l'eau ; on verse dans l'eau bouillante ; on mélange et l'on fait bouillir pendant une demi-heure au bain-marie avant d'amener à 300 cc.

On fait un essai préliminaire, en mettant, dans un ballon de 100 cc., 50 cc. d'empois à 3 p. 100, chauffant au bain-marie à 40 degrés environ et ajoutant alors 10 cc. de la solution à 2 p. 100 du produit à essayer ; on maintient à la température constante de 37 degrés 6, jusqu'à ce que l'iode donne une coloration brune ; le nombre de minutes écoulées entre le moment où l'on a ajouté la préparation et celui où la réaction indiquée est atteinte, donne le nombre de cc. de la solution à 2 p. 100 à ajouter à 250 cc. d'empois à 3 p. 100 pour faire l'essai proprement dit ; de cette façon, on se trouve toujours dans des conditions convenables, aussi bien en ce qui concerne la quantité de substance active que pour celle du sucre formé. Cette méthode est purement empirique, mais elle donne de bons résultats ; elle peut se trouver faussée lorsque l'action des enzymes est influencée soit par une température trop élevée, soit par la présence d'acides. On peut réduire la durée de l'essai préliminaire en opérant

avec 20 cc. de la solution d'extrait et multipliant le temps par 2, mais le chiffre ainsi obtenu est toujours un peu faible.

Pour l'analyse proprement dite, on prend, dans un ballon de 300 cc., 250 cc. d'empois ; on chauffe à 39-40 degrés; on ajoute le nombre de cc. de la solution d'extrait à 2 p. 100 indiqué par l'essai préliminaire, et l'on maintient le mélange pendant 30 minutes exactement à 37 degrés 6 ; on arrête l'action de l'enzyme en ajoutant 3 cc. de lessive potassique à 10 p. 100 ; on refroidit, et l'on amène à 300 cc. Lorsque le pouvoir diastasique de l'extrait est faible, il peut arriver que le volume de solution à employer, ajouté à celui de l'empois, fasse plus de 300 cc. ; dans ce cas, on ne commet pas une grosse erreur, étant donné le peu de précision que comporte la détermination des faibles pouvoirs diastasiques, en diminuant le volume de l'empois ; on peut encore employer une solution d'extrait plus concentrée. Pour doser le sucre formé, on opère par le procédé Bergstem pour l'essai des moûts de malt, c'est-à-dire qu'on décolore 50 cc. de liqueur de Fehling, correspondant à 0,389 de maltose. Dans les conditions indiquées, il faut ajouter à la liqueur cuivrique, maintenue à l'ébullition, de 35 à 45 cc. de liqueur sucrée ; on détermine ainsi la quantité de maltose que peut former 1 gr. de l'extrait ; de ce chiffre il faut déduire la quantité de maltose préexistant dans le produit ; on obtient ce résultat en décolorant 50 cc. de liqueur de Fehling par la solution à 2 p. 100, rendue alcaline par une goutte de lessive de soude.

Lorsqu'il s'agit d'un malt ou d'un produit insoluble, on prépare un extrait à 10 p. 100, en faisant macérer 25 gr. de farine fine avec 250 cc. d'eau à 40 degrés pendant 30 minutes ; on filtre, et, sur l'extrait, on opère comme il a été dit précédemment, mais il est nécessaire de faire subir à la solution d'enzyme une certaine dilution (ordinairement au 1/5).

Le procédé ci-dessus peut aussi servir à donner une indication pratique de l'activité liquéfiante d'un produit.

E. S.

Sur l'essai au gaïac pour la différenciation du lait cru et du lait bouilli. — M. Ew. WEBER (*Biederm. Centralblatt,* 1903, n° 10, p. 695). — La réaction obtenue sur le lait cru avec la teinture de bois de gaïac est influencée non-seulement par la qualité de la teinture, mais aussi par des particularités individuelles du lait. Pour faire l'essai, l'auteur a établi le mode opératoire suivant : 2 cc. de lait, placés dans un tube à essais de 2 centimètres de diamètre, sont additionnés de trois gouttes de teinture de bois de gaïac, de telle sorte que les parois ne soient pas mouillées, mais que les gouttes tombent directement à la surface du lait. Dans l'espace de cinq à dix minutes, apparaît un anneau bleu, dont l'épaisseur varie avec

l'âge du lait ; aussitôt après la traite, il a 1 millimètre et augmente au fur et à mesure que le lait vieillit, pour atteindre 2 à 3 millimètres lorsque le lait est devenu fortement acide. L'intensité de la coloration augmente également sous la même influence.

Avec le lait non bouilli, mais chauffé à 30-70 degrés, la zone bleue apparaît aussi rapidement que dans le lait cru ; c'est seulement lorsqu'on a atteint 75 degrés que l'action du chauffage se manifeste ; l'anneau n'apparaît plus aubout de 20 secondes, comme avec le lait cru, mais seulement au bout de 4 à 5 minutes. Le lait chauffé à 78 degrés et au-dessus ne donne plus de coloration.

L'addition de 10 p. 100 de lait cru au lait bouilli est décelée 9 fois sur 10 ; il apparaît, au bout de 1 à 15 minutes, un anneau bleu, qui n'a que 1/2 millimètre d'épaisseur et qui disparaît au bout de 30 minutes. Si la quantité de lait cru atteint 20 p. 100, la coloration bleue apparaît toujours. La présence de certains produits, comme l'eau oxygénée, la formaline, l'acide chromique, le bichromate de potassium, l'acide borique, l'acide salicylique, l'acide benzoïque, le carbonate et le bicarbonate de sodium, les phosphates et les sulfites de sodium, aux faibles doses où ils sont ordinairement employés, sont sans influence sur la réaction. Par contre, des doses massives, ajoutées en vue d'une conservation prolongée, doivent être évitées.

L'auteur estime que la réaction est une oxydation due à la présence d'ozone dans le lait frais.

La réaction apparaît avec le lait écrémé, le sérum, le lait de chèvre, le colostrum, comme avec le lait de vache, mais non avec le lait d'ânesse.

La teinture de bois de gaïac doit être vieille d'au moins trois mois ; il convient de faire de temps en temps un essai à blanc.

E. S.

Sur l'identification du lait bouilli et du lait cru. — (*Biedermanns Centralblatt,* 1903, n° 12, p. 860). — Utz a essayé le procédé de Schardinger, d'après lequel le lait est traité par deux solutions de matière colorante : une solution de bleu de méthylène (5 cc. de solution alcoolique saturée de bleu de méthylène et 195 cc. d'eau) et une solution de bleu de méthylène et de formaline (5 cc. de solution alcoolique saturée de bleu, additionnée de 5 cc. de formaline et de 190 cc. d'eau). Il a constaté que la réaction apparaît avec le lait absolument frais, mais non avec le lait cru qui a été conservé pendant une nuit. On peut la provoquer, dans ce dernier cas, en rendant le lait alcalin avec très peu de lait de chaux, mais le lait bouilli donne aussi la réaction si on le traite de même. L'auteur recommande, avec l'ursol déjà indiqué par lui, une solution aqueuse à 1 p. 100 de

gaïacol, à laquelle on ajoute le même volume de lait ; avec une goutte d'eau oxygénée, le lait cru donne une coloration rouge-grenat.

Zink a constaté que la façon d'effectuer la réaction du gaïac peut amener des erreurs ; il accorde la préférence au mode opératoire indiqué ci-dessus par Weber. Le meilleur réactif est la teinture alcoolique à 5 p. 100, qui a été conservée pendant un temps assez long. Une goutte d'eau oxygénée renforce la réaction ; il faut éviter d'en mettre davantage.

Lauterwald a comparé la réaction à la paraphénylènediamine de Storch avec l'ursol de Utz et constaté que les deux méthodes sont également sensibles, si l'on respecte les rapports de quantité prescrits ; l'épreuve à l'ursol se manifeste plus rapidement, mais l'intensité de la coloration est plus forte avec le réactif de Storch.

D'après Wirthle, l'avantage constaté par Utz avec l'ursol est illusoire, parce que ce corps est identique à la paraphénylènediamine. E. S.

La phénolphtaline comme réactif des ferments oxydants.— MM. G. KASTLE et G. SHEDD (*Amer. chem. Journ.*, 1901, suivant *Zeits. f. Unt. d. Nahr. u. Genussm.*, octobre 1902).— La phénolphtaline se transforme très facilement, par oxydation, en phénolphtaléine. Les auteurs ont utilisé cette propriété comme réactif des ferments oxydants.

Le réactif se prépare de la manière suivante : on dissout 0 gr. 05 de phénolphtaline dans une quantité suffisante de solution de soude N/20 ; s'il y a de l'alcali en excès, on le neutralise par un peu de phénolphtaline ; on étend d'eau jusqu'à 10 cc., et l'on filtre ; la solution renferme le sel sodique de la phénolphtaline et possède une réaction neutre. Pour faire l'essai, on prend 5 cc. d'extrait aqueux de pommes de terre ; on ajoute 1 cc. du réactif ; on laisse agir pendant quelque temps à la température ordinaire, puis on ajoute 1 cc. de soude N/20. La coloration rouge qui se produit, par suite de la formation de phénolphtaléine par l'action de l'oxydase, peut donner, par son intensité, une approximation de l'oxydation.

Saucissons et jambons colorés. — M. ORLOW (*Revue internationale des falsifications*). — Les charcutiers ont l'habitude d'ajouter à la viande du nitrate de potasse pour lui donner la coloration rose qu'on connaît et pour assurer sa conservation.

M. Orlow a recherché comment le nitrate de potasse agit pour colorer la viande, et il a constaté que, si l'on fait cuire celle-ci avec du nitrate de potasse, elle ne se colore pas ; la coloration se produit si l'on remplace le nitrate par le nitrite de potasse.

Or, comme les charcutiers ajoutent toujours le nitrate de potasse graduellement et par petites portions, on est autorisé à supposer que le nitrate de potasse n'agit sur la couleur de la viande que parce que, subissant au contact de celle-ci une réduction, il se transforme en nitrite de potasse.

Il est bon de savoir que les nitrites sont toxiques et contribuent à transformer l'hémoglobine en méthémoglobine ; la dose de nitrite qu'une viande peut contenir pour rester inoffensive ne doit pas dépasser 0.12 p. 100.

Les nitrites contribuent à empêcher l'altération de la viande, mais ces nitrites disparaissent peu à peu ; lorsqu'ils ont disparu, la viande commence à s'altérer, et l'on peut considérer comme suspecte une viande ne contenant plus que des traces de nitrite.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des substances minérales, par Adolphe Carnot, membre de l'Institut, directeur de l'Ecole supérieure des mines. Tome second : **Métalloïdes**, de 821 pages, avec figures (Vve Ch. Dunod, éditeur, quai des Grands-Augustins, 49, Paris, VIe). — Prix du deuxième volume : 25 fr. Souscription à l'ouvrage complet en 4 volumes : 90 fr.

La librairie Dunod vient d'éditer le deuxième volume de cet important traité, qui ne sera terminé que lorsque deux volumes en préparation auront encore paru.

Le maître expérimenté qui, seul peut être en France, pouvait accepter la charge d'une œuvre de cette importance, a su lui donner, grâce à ses nombreux travaux scientifiques dans le domaine de l'analyse et à sa connaissance parfaite des besoins de notre industrie, avec tous les développements théoriques qu'elle devait comporter, un cachet très marqué d'utilité pratique.

Toutes les méthodes si multiples et si différentes que l'analyse chimique met en œuvre aujourd'hui y sont décrites tour à tour avec l'ordre et la clarté qui caractérisent toujours la littérature scientifique française.

L'état naturel, les propriétés générales, les constantes physiques, les caractères chimiques des divers éléments et leurs procédés de dosage pondéral, volumétrique, colorimétrique, gazométrique, électrolytique, sont tour à tour décrits, comparés et critiqués.

Il nous faut particulièrement signaler, dans ce volume où tout serait à citer : le chapitre consacré à l'*oxygène* et traitant de la détermination de l'eau, de l'eau oxygénée et de l'ozone ;

Celui de l'*azote*, avec l'étude complète des méthodes de dosage des sels ammoniacaux, des azotites et des azotates ;

L'important développement donné à l'analyse des composés oxygénés et hydrogénés du *carbone* ; l'étude analytique et calorimétrique des *combustibles* solides, liquides et gazeux ;

La séparation délicate des *chlorures*, des *bromures*, et des *iodures*, le dosage du *fluor*;

L'étude des mélanges de *sulfures*, d'*hyposulfites*, de *sulfites* et de *sulfates*;

La séparation et l'analyse des *siliciures* et des *tellurures* ;

Le dosage de l'acide *phosphorique* et l'analyse des divers *phosphates* ;

La recherche et la détermination de l'*arsenic* et du *bore* ;

L'analyse des *silicates*, avec l'exposé critique de leurs nombreuses méthodes de désagrégation ;

La séparation et le dosage des composés du *titane*, du *tantale*, du *niobium*, du *tungstène*, du *molybdène* et du *vanadium*.

En tout plus de 800 pages, représentant le travail d'ensemble le plus complet qui ait paru jusqu'à ce jour sur les méthodes applicables à la détermination des métalloïdes et de leurs composés.

Le savant y trouvera une base solide pour la recherche de nouvelles méthodes ; le praticien, un guide clair et précis pour l'application des procédés déjà connus. E. Goutal.

Brasserie et malterie, par P. Petit, professeur à l'Université de Nancy, directeur de l'Ecole de brasserie. — 1 vol. de 359 pages, avec 89 figures (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, à Paris). — Prix du vol. cartonné : 12 fr. — M. Petit est, depuis 10 ans, le directeur de l'Ecole de brasserie de Nancy ; aussi, a-t'il eu l'occasion de faire un grand nombre d'observations pratiques et d'études sur la brasserie ; il a acquis, dans cette industrie, une compétence qui donne un grand intérêt au volume qu'il vient de publier ; ce qu'il a voulu surtout faire, c'est un travail utile aux industriels.

« J'ai toujours eu en vue, dit-il dans son introduction, l'application « pratique et n'ai considéré les recherches et les essais que comme un « moyen de rendre la fabrication plus rationnelle, plus sûre et plus « éclairée ; aussi, me suis-je contenté, pour chaque question, d'indiquer « la thèse qui me paraît la mieux fondée et la mieux vérifiée par l'expé- « rience industrielle, sans entrer dans la discussion des théories émises.

« Dans le même esprit, je me suis efforcé d'éliminer toute terminologie « scientifique, car mon désir est que ce livre fournisse aux industriels « des renseignements utiles et qu'il leur prouve les services mutuels que « se rendent la science et la pratique ».

Le volume est divisé de la manière suivante :

Le chapitre Ier comprend diverses notions générales, portant, soit sur les composants chimiques, soit sur les agents de transformation, soit enfin sur les ferments ; on y a joint quelques définitions d'usage constant.

Le chapitre II renferme l'étude de l'eau, au point de vue de ses multiples utilisations en brasserie et malterie, pour les machines comme pour la fabrication. L'auteur y a traité avec quelques détails l'épuration et la correction des eaux.

Dans le chapitre III, l'auteur passe en revue les matières premières les plus importantes (orge, maïs, riz, sucres), en mentionnant les bases de l'appréciation de ces substances au point de vue pratique et leur influence sur la qualité ou la conservation de la bière.

Le chapitre IV traite du houblon et des accessoires, tels que colorants, clarifiants, poix, vernis, antiseptiques pour le nettoyage.

Le chapitre V, consacré au maltage de l'orge, contient l'étude des diverses opérations de la malterie : trempe, germination, touraillage ; il comprend des tableaux ou des courbes provenant de la pratique industrielle. Ce chapitre, très étendu, se termine par l'appréciation du malt et le contrôle de fabrication.

Dans le chapitre VI, intitulé *Brassage*, on examine successivement le matériel, les méthodes de brassage et de filtration, le rendement avec les meilleures conditions d'épurement à réaliser, puis les transformations effectuées, et enfin on en déduit les conséquences pratiques.

Les chapitres VII et VIII sont consacrés respectivement à la cuisson et au houblonnage, à l'oxygénation et au refroidissement du moût ; ils comprennent, à côté du matériel, l'étude des transformations produites et la condition pratique de cette étude.

Le chapitre IX comprend deux grandes divisions : la fermentation basse et la fermentation haute, traitées tout à fait séparément, et l'auteur n'a pas négligé de tirer les conséquences pratiques de la discussion des divers systèmes.

Le chapitre X traite de la clarification par collage et par filtration, les traitements divers, tels que le soutirage et la pasteurisation.

Dans le chapitre XI, l'auteur étudie les altérations de la bière, la cause de ces altérations et les moyens de les supprimer, ainsi que le contrôle de la fabrication.

Enfin, le chapitre XII est consacré à une statistique et à la valeur hygiénique de la bière.

Le volume se termine par une note sur l'Ecole de brasserie de Nancy.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

ERRATUM

Dans l'article intitulé : *Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé*, à la page 51, 30e ligne, lire : *40 p. 100 d'acétone*, au lieu de : *4 pour 100 d'acétone*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE 29 ans, 12 ans de pratique industrielle, au courant de la grosse industrie chimique et des engrais, connaissant la fabrication du plomb, demande situation en France, aux colonies ou à l'étranger. Excellentes références. — S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales B. C.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Titrage des oxydes de manganèse,

Par M. L. Débourdeaux.

Le titrage des oxydes de manganèse nécessite deux déterminations : 1° celle du chlore qu'ils peuvent dégager ; 2° celle de l'acide chlorhydrique nécessaire pour dégager tout le chlore qu'ils peuvent fournir. Ces deux dosages, qui se font actuellement en deux opérations distinctes, peuvent être effectués dans un seul essai, par une méthode d'une exactitude au moins aussi grande et d'une application plus commode que les procédés chlorométrique et acidimétrique actuellement en usage. Elle est fondée sur la destruction à chaud de l'acide oxalique par les oxydes supérieurs du manganèse, en présence de SO^4H^2 convenablement dilué.

Détermination du titre des oxydes de manganèse. — Les équations suivantes rendent compte des réactions qui se produisent dans la fabrication industrielle du chlore et dans ce nouveau dosage :

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$
$$Mn^2O^3 + 6HCl = 2MnCl^2 + Cl^2 + 3H^2O$$
$$Mn^3O^4 + 8HCl = 3MnCl^2 + Cl^2 + 4H^2O$$
$$MnO^2 + C^2O^4H^2,2H^2O + SO^4H^2 = SO^4Mn + 2CO^2 + 4H^2O$$
$$Mn^2O^3 + C^2O^4H^2,2H^2O + 2SO^4H^2 = 2SO^4Mn + 2CO^2 + 5H^2O$$
$$Mn^3O^4 + C^2O^4H^2,2H^2O + 3SO^4H^2 = 3SO^4Mn + 2CO^2 + 6H^2O$$

Si on les compare, au point de vue du chlore produit et de l'acide oxalique décomposé, on voit qu'une molécule d'acide oxalique correspond à une molécule de chlore dégagé.

Une prise d'essai de l'oxyde de manganèse à analyser, comprise entre 0 gr. 75 et 1 gr., est introduite dans un petit ballon avec 50 cc. de la solution suivante :

Acide oxalique cristallisé.	35 à 40 gr.
Acide sulfurique concentré à 66°Bé . .	120 cc.
Eau q. s. pour compléter	1.000 cc.

Dans ces conditions de dilution, l'acide oxalique n'est pas détruit par SO^4H^2 ; on relie le ballon à un réfrigérant ascendant, destiné à maintenir la dilution initiale ; avec un petit bec Bunsen, on chauffe doucement, afin d'obtenir une légère ébulli-

tion, jusqu'à ce que tout l'oxyde soit dissous ; cette dissolution est généralement terminée en trois quarts d'heure ; la liqueur obtenue, d'une part, et 50 cc. de la liqueur primitive, d'autre part, sont amenés au volume de 200 cc. ; au moyen d'une solution de permanganate de potasse contenant 15 gr. environ de ce sel par litre et dosée au moyen d'un poids déterminé d'acide oxalique pur, on titre l'acide oxalique contenu dans 150 cc. de ces deux liqueurs diluées. De la différence de ces deux titrages, on déduit l'acide oxalique détruit et, par suite, la quantité de chlore que l'oxyde de manganèse peut donner.

Dosage de l'acide chlorhydrique employé. — Si l'on compare les équations ci-dessus, on voit que la quantité d'HCl saturé et détruit lors de la préparation du chlore correspond à la somme de SO^4H^2 saturé et de l'acide oxalique détruit.

De plus, le titrage des acides oxalique et sulfurique se fait facilement et exactement par une solution d'ammoniaque, avec la fluorescéine comme indicateur coloré, même en présence du sulfate de manganèse. Dans ces conditions, le dosage acidimétrique est impossible par une solution de soude ou de potasse caustique, ces alcalis précipitant l'oxyde de manganèse avant que la liqueur soit devenue neutre. Enfin, en présence des autres indicateurs colorés (tournesol, phénolphtaléine), le virage n'est pas net.

Sur les 50 cc. prélevés des deux liqueurs diluées, on dose les acides oxalique et sulfurique libres, en présence de la fluorescéine, par une solution d'ammoniaque au 1/9 environ, titrée comparativement avec 50 cc. d'acide normal. De la différence des deux titrages, on déduit l'acide oxalique détruit et SO^4H^2 combiné, et, par suite, la quantité d'HCl nécessaire à la fabrication.

Le nouveau procédé que je propose présente les avantages suivants :

1° Il ne nécessite aucune surveillance ;

2° Les deux déterminations du titrage se font rapidement et exactement dans une seule expérience sur une seule prise d'essai ;

3° Il est applicable aux manganèses, sans élimination préalable des carbonates ;

4° Il supprime les causes d'erreur dues au dosage d'HCl nécessaire avec la solution de sulfate de cuivre ammoniacal ; à l'absorption incomplète du chlore dans les procédés Gay-Lussac et Bunsen ; à l'emploi, dans ce dernier procédé, d'une solution d'iodure de potassium en présence d'HCl, lequel met toujours de l'iode en liberté, même en l'absence d'iodate.

Voici quelques résultats obtenus :

	MnO^2 trouvé		HCl nécessaire trouvé	
	par le procédé Bunsen	par le nouveau procédé	par le procédé Bunsen	par le nouveau procédé
	—	—	—	—
Bioxyde de manganèse commercial.	89.93	89.12	154.19	150.14
Id.	87.45	86.82	151.05	144.44
Bioxyde de manganèse précipité	84.14	84.05	151.08	140.18
Bioxyde de manganèse cristallisé naturel. .	57.69	57.92	127.86	131.54

Nota. — La proportion de sulfate de manganèse existant déjà dans la liqueur servant au dosage des nitrates n'empêche pas la dissolution de l'oxyde de manganèse. Par suite, cette dernière liqueur peut également servir pour ce titrage.

Remarque. — Ce procédé peut sans doute être appliqué au dosage des oxydes supérieurs du plomb.

Action des molybdates sur les polyphénols et leurs dérivés,

Par M. C. Frabot.

Dans un article paru dans les *Annales de chimie analytique* de mars 1904, M. Pozzi-Escot, après avoir rappelé les travaux de M. Matignon relatifs à l'action des vanadates sur certains polyphénols, indique une réaction qu'il utilise pour la recherche de l'acide molybdique.

Cela m'engage à donner connaissance des recherches que j'ai effectuées, il y a quelques mois, relativement à l'action de l'acide molybdique sur les polyphénols et leurs dérivés.

Comme les vanadates et les tungstates, les molybdates sont sans action sur un grand nombre de phénols, ou tout au moins ne donnent pas de réactions bien caractéristiques.

Si, au lieu d'employer une solution aqueuse neutre, on utilise une solution acidulée par l'acide sulfurique, les résultats sont différents.

Une solution aqueuse d'hydroquinone, traitée par quelques gouttes du réactif molybdique préparé comme je l'indique plus loin et portée à l'ébullition plus ou moins prolongée, suivant la dilution de la liqueur, donne une belle coloration bleue, très stable.

Cette coloration est encore très nette dans les solutions d'hydroquinone très étendues (1/2000) ; elle peut être avivée par l'addition de quelques gouttes de lessive de soude, mais, dans ces conditions, elle n'est plus stable.

Parmi les trois diphénols : pyrocatéchine, résorcine, hydro quinone, ce dernier, seul, donne, en solution sulfurique, cette coloration bleue, dont l'intensité est ou plutôt semble proportionnelle à la dilution de la solution.

Une solution de diamidophénol, traitée dans les mêmes conditions, mais en maintenant l'ébullition plus longtemps, donne une coloration analogue, mais beaucoup plus sensible, car elle est encore très nette dans une liqueur au 1/10.000.

Le métol, la paraphénylènediamine donnent également lieu à la formation de cette coloration. Pour la paraphénylènediamine, l'ébullition doit être maintenue pendant quelques instants, pour que la coloration franchement bleue apparaisse.

La métaphénylènediamine et son chlorhydrate, traités par le réactif molybdique, ne donnent pas de coloration bleue, même après une ébullition très prolongée.

On peut constater que, dans les divers polyphénols et dérivés que je viens de citer, l'hydrogène numéroté 4, dans la formule donnée par Kékulé, est remplacé par divers groupements oxhydrile, AzH^2, etc., en un mot qu'ils répondent tous à la position para.

Il semblerait donc en résulter que la coloration bleue donnée par le réactif sulfo-molybdique est caractéristique de la position para.

Je me réserve, d'ailleurs, de pousser plus loin ces recherches. dans le but de savoir si l'hypothèse que j'émets est exacte et si cette réaction pourrait servir à la caractérisation de la position d'isomérie dans un grand nombre de polyphénols et de leurs dérivés. Cette réaction peut être utilisée pour différencier la paraphénylènediamine d'avec la métaphénylènediamine, cette dernière ne donnant lieu à aucune coloration.

Le réactif dont je me suis servi, pour ces recherches, était préparé de la façon suivante : 10 gr. de molybdate d'ammoniaque ont été dissous à chaud dans 100 cc. d'eau et additionnés, après refroidissement, de 10 cc. de SO^4H^2 concentré.

Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique; application à l'analyse,

Par M. A. HOLLARD.

Nous avons démontré (1) que le peroxyde de plomb qui se dépose sur une anode de platine *platiné*, dans une solution saline de plomb traversée par un courant, est toujours accompagné d'une notable quantité de superoxydes ; en effet, le *facteur analytique* par lequel il faut multiplier le poids de peroxyde déposé, pour avoir le poids de plomb correspondant, est inférieur au rapport $\frac{Pb}{PbO^2} = 0,866$ des poids moléculaires du plomb et de son bioxyde. Ce facteur analytique varie suivant une courbe parfaitement régulière, avec la concentration du bain en plomb. Les valeurs extrêmes que nous avons calculées sont 0,740 et 0,861, correspondant à 0 gr. 01 et 10 gr. de plomb pour 300 cc. de bain.

Nous avons repris ces expériences avec les mêmes bains et la même densité de courant, mais en substituant à l'anode de platine *platiné* une anode en platine simplement *dépoli* par un jet de sable. Le facteur analytique prend alors une valeur constante et égale à 0, 853, *quelle que soit la concentration du bain en plomb*. Ce nombre, inférieur à 0,866, indique encore la présence des superoxydes accompagnant PbO^2.

Ainsi, avec une anode en platine *platiné*, les phénomènes de suroxydation sont très fortement accusés pour de petites concentrations de plomb et peu prononcés pour les grandes concentrations. Avec une anode en platine *dépoli*, au contraire, les phénomènes de suroxydation restent constants, quelle que soit la concentration. Aussi bien les dépôts se comportent différemment : avec le platine *platiné*, les dépôts restent très compacts, quelle que soit la quantité de plomb ; avec le platine *dépoli*, on ne peut guère déposer plus de 1 gr. de plomb à l'état de peroxyde.

Cette dernière quantité de plomb est, d'ailleurs, généralement suffisante en analyse; aussi, recommandons-nous l'emploi du platine *dépoli* pour l'analyse, de préférence au platine *platiné*, qui exige l'usage d'une courbe pour le choix du facteur analytique. On ne peut pas se servir de platine poli, sur lequel le peroxyde de plomb ne tient pas.

(1) V. *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 164.

Les tableaux suivants résument les expériences qui nous ont donné le facteur 0,853 avec le platine dépoli. Notre électrode en toile de platine sert ici d'anode.

Les conditions d'expérience du tableau I sont identiquement les mêmes que celles indiquées précédemment (1) : le plomb est à l'état de nitrate dissous dans un excès d'acide nitrique.

Les expériences du tableau II ont eu pour objet de mesurer le facteur analytique, lorsque le plomb se trouve à l'état de sulfate. A cet effet, le sulfate de plomb est dissous dans le nitrate d'ammoniaque et l'acide nitrique, ou, plus exactement, dans le mélange suivant : 40 cc d'ammoniaque (D = 0, 924) et 67 cc. d'acide nitrique (D = 1,33). Comme pour le tableau I, le bain contient 10 gr. de cuivre à l'état de nitrate.

I. *Solution de sulfate de plomb.*

Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^x}$.	Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^x}$
—	—	—	—
1,0004	0,8555	0,0698	0,8477
0,5001	0,8533	0,0500	0,8532
0,2006	0,8543	0,0301	0,8551
0 1006	0,8532	0,0103	0,8483

La moyenne de ces résultats est 0,853.

II. *Solution de nitrate de plomb.*

Plomb pesé.	Facteur $\frac{Pb}{PbO^x}$	
—	—	
0,1002	0,8579	Moyenne : 0,853
0,2999	0,8549	
0,5001	0,8507	
0,9996	0,8485	

Dosage de l'alcool par la méthode de Nicloux dans les solutions très diluées.

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot,

Chargé des recherches de chimie pure à l'Institut de recherches scientifiques et industrielles de Malzéville.

Ayant à doser de très petites quantités d'alcool éthylique produit dans des fermentations bactériennes, au cours de recherches que je poursuis depuis quelque temps, j'ai eu l'occasion de me servir de nouveau de la méthode de M. Nicloux, au sujet de

(1) V. *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 164.

laquelle j'ai publié, il y a quelques années, une note critique (1).

Je rappelle, en quelques mots, le principe de sa méthode (2) : si, dans une solution très diluée d'alcool éthylique (au maximum 1/500), on verse une solution également étendue de bichromate de potasse et de SO^4H^2, l'alcool est oxydé, et le bichromate passe à l'état de sel de sulfate de bioxyde de chrome vert. On comprend, dès lors, que, si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert-bleuâtre ; si, au contraire, il y a un petit excès de bichromate, la solution est vert-jaunâtre. La différence de ces deux teintes est très facile à saisir et constitue un bon virage.

On voit facilement que la méthode peut devenir une méthode de dosage volumétrique, jouissant d'une très grande sensibilité et de tous les avantages des procédés volumétriques.

Pour la mise en pratique, on prépare une liqueur type de bichromate de potasse renfermant 19 gr. de bichromate par litre ; 1 cc. de cette solution correspond à 0 gr. 001 d'alcool éthylique. Le mode opératoire qui donne les meilleurs résultats est le suivant : 5 cc. du liquide alcoolique à essayer sont introduits dans un tube à essais ; on verse ensuite, à l'aide d'une burette, 2 à 3 gouttes de la solution de bichromate, puis on ajoute 3 à 4 cc. de SO^4H^2, et l'on porte le liquide à l'ébullition, en ayant soin de continuer à verser du bichromate tant qu'il y a réduction ; il est facile de saisir le moment où la teinte vert-franc passe au vert-jaunâtre, c'est-à-dire le moment où tout l'alcool est oxydé.

Théoriquement, la méthode est parfaite et devrait conduire à de très bons résultats avec l'alcool éthylique pur. Dans des essais de contrôle, j'ai constaté qu'elle permet de doser 1/10 000 d'alcool, ainsi que l'avait indiqué M. Nicloux, mais il faut compter avec une erreur de 3 à 4 p. 100, quelquefois davantage, suivant le plus ou moins de rapidité du dosage et suivant l'acidité du milieu. Une forte acidité facilite beaucoup l'oxydation, mais nuit, proportionnellement, à son exactitude. Il y aurait tout avantage à réduire, dans une très grande proportion, la quantité d'acide indiquée par M. Nicloux.

J'avais déjà fait remarquer que, même avec l'alcool éthylique pur, une série d'essais, pour être comparables, doivent être faits dans des conditions rigoureusement identiques, et, même en se conformant à ces conditions, on constate souvent une discordance complète dans les résultats. Il se produit quelque chose d'analogue à ce qu'on observe parfois dans le dosage du sucre par la méthode de Fehling.

(1) V. *Annales de chimie analytique*, *1902*, p. 11.
(2) V. *Annales de chimie analytique*, *1896*, p. 445.

Voici quelques exemples de dosages qui confirment cette remarque.

On prépare une solution d'alcool éthylique pur au 1/1000, et l'on dose l'alcool avec une solution titrée de bichromate de potasse renfermant 9 gr. 5 de bichromate pur par litre ; on a effectué deux séries de dosages.

1er Essai. — On opère sur 5 cc. de liquide alcoolique, additionné de 6 cc. de SO^4H^2 ; il faut, en moyenne, 2 cc. 15 de bichromate pour obtenir une teinte jaune-vert.

2e Essai. — On opère sur 5 cc. de liquide alcoolique additionné de 1 cc. de SO^4H^2 ; il faut 1 cc. 8 de solution de bichromate pour obtenir la même teinte que précédemment.

Une seconde série de dosages a été faite en prenant une solution alcoolique au 1/2000 et la même solution oxydante.

1er Essai. — On opère sur 10 cc. de liquide, avec 12 cc. de SO^4H^2 ; il faut 2 cc. 33 de solution de bichromate.

2e Essai — On opère comme dans l'essai précédent, mais avec 2 cc. de SO^4H^2 ; on n'utilise alors que 1 cc. 8 d'oxydant.

On peut se demander d'où proviennent ces anomalies? La raison m'en paraît découler uniquement de l'examen des réactions qui peuvent prendre naissance dans l'oxydation de l'alcool éthylique.

(1) $CH^3CH^2OH + O = CH^3CHO + H^2O.$

(2) $CH^3CHO + O = CH^3COOH$

(3) $CH^3COOH + 4O = 2CO^2 + 2H^2O.$

C'est-à-dire que l'alcool peut être oxydé suivant l'équation (1), en donnant de l'aldéhyde éthylique ; ou bien suivant l'ensemble des équations (1) et (2), en donnant de l'acide acétique ; enfin, l'acide acétique, à son tour, peut être brûlé en donnant de l'anhydride carbonique et de l'eau.

L'équation (1) correspond à l'entrée en jeu d'un atome d'hydrogène par molécule d'alcool ; les équations (1) et (2) formant l'équation (4)

(4) $CH^3.CH^2OH + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O$

demandent une molécule d'oxygène pour une molécule d'alcool ; quant à l'équation (3), elle correspond à trois molécules d'oxygène par molécule d'alcool brûlé. Quelle est la part de chacune de ces réactions dans l'opération du dosage? M. Nicloux a tablé comme si, seule, l'équation (4) était réalisée. Malheureusement, s'il est vrai que cette équation soit celle qui prédomine et qui s'effectue avec le plus de facilité, il est non moins vrai que

l'équation (1) et l'équation (3) s'effectuent également, et la part de ces équations dans l'équilibre définitif varie suivant les conditions expérimentales. L'aldéhyde s'oxyde facilement, même en solution peu acide, mais pas assez vite néanmoins pour qu'il ne puisse s'en échapper une trace légère ; c'est ce qui explique le déficit dans les solutions diluées et peu acides, où l'oxydation est relativement lente. Quant à l'acide acétique, il est stable en solution peu acide, mais, en présence d'un grand excès de SO^4H^2, il est décomposé, même en solution très diluée, et l'on peut se rendre compte facilement de l'erreur qui peut en résulter, si l'on considère qu'il lui faut, pour s'oxyder, trois fois plus d'oxygène que n'en demande l'alcool.

M. Nicloux a dit qu'il s'était assuré que l'aldéhyde était sans influence sur le dosage. Il suffit de considérer l'équation (4), qui correspond à la formation de l'acide acétique, pour voir qu'elle peut s'effectuer en deux phases, représentées par les équations (1) et (2), et, par conséquent, nous devons, *a priori* être surpris de l'affirmation de M. Nicloux ; on peut admettre que l'aldéhyde joue un rôle et que sa présence peut fausser l'exactitude des résultats. J'ai constaté expérimentalement que les aldéhydes agissent sur le bichromate de potasse de même que l'alcool, mais il faut remarquer qu'elles exigent moitié moins d'oxygène pour être transformées en acide acétique. Afin d'éliminer cette cause d'erreur, après avoir effectué le dosage par la méthode de M. Nicloux, j'effectue le dosage de l'aldéhyde par colorimétrie à l'aide du bisulfite de rosaniline, et je calcule la réduction correspondant à la teneur en aldéhyde.

De plus, ainsi que je l'ai fait observer en 1902, tous les alcools qu'on peut rencontrer dans les liquides fermentés agissent de la même façon que l'alcool éthylique.

J'ai vérifié de nouveau ce fait, et j'ai constaté que, dans les mêmes conditions de dilution, les alcools amylique, butyrique, isobutyrique et méthylique se comportent de façon identique à l'alcool ordinaire ; en outre, les acides dérivés de ces alcools sont aussi oxydables que l'acide acétique dans les mêmes conditions.

Ces constatations montrent que la méthode de M. Nicloux n'a qu'une valeur très relative et justifient les doutes que j'émettais sur sa valeur. On ne peut que le regretter ; car sa sensibilité et sa précision théorique en faisaient une méthode précieuse pour les recherches biochimiques.

Un nouvel indicateur pour l'alcalimétrie,

Par M. Lucien Robin.

Cet indicateur se prépare de la façon suivante : on sépare avec soin les fleurs jaunes du *mimosa* ; on en pèse 10 gr., qui sont placés dans une capsule de porcelaine, avec 200 cc. d'eau distillée, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'ébullition commence, en prenant le soin d'agiter souvent.

Après avoir laissé refroidir, on ajoute 50 cc. d'alcool à 95° bien neutre, puis on abandonne au repos pendant 1 heure, et l'on filtre dans un flacon en verre brun, afin de préserver le réactif de l'action de la lumière.

Ce réactif est teinté en jaune-paille ; si l'on en ajoute une seule goutte à 10 cc. environ d'eau distillée, celle-ci n'offre aucune coloration perceptible.

Lorsqu'on ajoute 1 goutte d'une solution alcaline très diluée (solution décinormale de potasse ou de soude, par exemple), le liquide prend immédiatement une teinte jaune d'or, qui disparaît si l'on neutralise la liqueur par une goutte de solution décinormale de SO^4H^2 ou d'HCl.

Cette teinture est donc susceptible d'être employée dans les titrages alcalimétriques ou acidimétriques, au même titre que la solution de phtaléine du phénol, car elle se comporte exactement de la même façon que cette dernière : c'est ainsi que, si l'on titre à froid un carbonate alcalin, il faut employer exactement la moitié de l'acide nécessaire à la décomposition totale ; la décoloration de la liqueur jaune est nette.

Le nouvel indicateur que je propose présente, sur la phénolphtaléine, l'avantage d'être utilisable en présence de l'ammoniaque.

Je me réserve de faire connaître prochainement une autre application dont est susceptible cet indicateur.

Une réaction de la cryogénine,

Par M. G. Patein.

La thérapeutique vient de s'enrichir d'un nouveau médicament que ses propriétés antithermiques ont fait nommer *cryogénine* et qui, chimiquement, est la *métabenzamidosemicarbarzide,* répondant à la formule :

$$CO\begin{cases} AzH - AzH - (C^6H^4 - CO - AzH^2) \\ AzH^2 \end{cases}$$

Nous nous sommes livré, depuis quelque temps, à l'étude de ce composé, et nous indiquerons prochainement l'action exercée sur lui par les aldéhydes en général et par l'aldéhyde formique en particulier; cette étude est dirigée dans une voie différente de celle de M. Barral recherchant des réactions *colorées*. Notre but n'est aujourd'hui que de prendre date en indiquant la combinaison qui se produit entre la cryogénine et l'aldéhyde formique. On prend 1 gr. de cryogénine, qu'on fait dissoudre dans la plus petite quantité possible d'alcool à 90°, additionné d'environ 1 cc. de solution de formol à 40 p. 100, et l'on étend d'eau ; on ajoute alors 2 à 3 gouttes d'HCl, et l'on agite ; au bout d'un instant, le liquide se trouble, et, en quelques minutes, toute la cryogénine est précipitée à l'état de poudre blanche, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau ; la réaction est quantitative et pourrait servir au dosage de la cryogénine contenue dans une solution aqueuse.

Le corps formé, dont nous donnerons prochainement la composition et la formule de constitution, est caractérisé par une solubilité très faible dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; le sulfure de carbone paraît avoir une action particulière ; il est insoluble dans l'eau et commence à fondre vers 205 degrés en se colorant.

Nous avons cherché à étudier quantitativement l'élimination par l'urine chez les malades qui avaient absorbé de la cryogénine. Notre réaction ne nous a pas encore donné de résultats complètement satisfaisants ; d'ailleurs, nous y reviendrons. Même au point de vue qualitatif, la réaction nous a paru moins caractéristique qu'avec les solutions de sulfate de cuivre ou la liqueur de Fehling : on sait qu'avec cette dernière, versée dans une solution de cryogénine, on obtient une coloration verte à froid et une réduction à l'ébullition.

Sur la recherche de l'albumine dans les urines,

Par M. Em. Dufau.

Il y a, dans la recherche de l'albumine vraie, une cause d'erreur fréquente, sur laquelle, à notre avis, on n'a jamais assez insisté : c'est la présence presque constante, dans l'urine, des diverses matières albuminoïdes longtemps groupées sous la dénomination unique et inexacte de *mucine urinaire*.

Nous allons montrer que ces substances possèdent un certain nombre de propriétés communes, qui les rendent fort gênantes dans l'interprétation des réactions servant à caractériser l'albu-

mine proprement dite ; nous ferons ensuite connaître les essais que nous avons faits en vue de les éliminer; enfin, nous proposerons un moyen de tourner la difficulté résultant de leur présence.

Remarquons, d'abord, que, dans l'urine naturellement acide, ces protéides ne sont pas coagulés par la chaleur; si bien qu'après une ébullition même soutenue, on les retrouve dans l'urine filtrée, séparée des phosphates terreux et de l'albumine, qui se trouvent insolubilisés dans ces conditions; nous allons voir qu'il n'en est plus de même lorsqu'on additionne l'urine d'acides étrangers, comme cela se pratique couramment.

Les acides acétique et trichloracétique méritent, à ce point de vue, une attention particulière, ces acides étant les plus recommandés dans la recherche de l'albumine par la chaleur.

Tous deux précipitent facilement à froid les albuminoïdes incriminés, et les précipités formés jouissent des propriétés suivantes : ils sont d'une légèreté extrême et ne se déposent que très difficilement, même par centrifugation ; leur grande ténuité leur permet de passer très facilement à travers les papiers à filtrer ; enfin — et c'est la remarque la plus importante — ces précipités s'acccentuent sous l'action de la chaleur.

Voyons maintenant quelle peut être l'influence des albuminoïdes qui nous occupent, lorsqu'on recherche l'albumine par l'action de la chaleur, en présence d'un de ces deux acides.

Soit une urine franchement acide, ne formant aucun précipité sous l'action seule de l'ébullition et donnant, par l'épreuve de Heller, non pas un anneau bien limité et formé sur le plan de séparation de l'acide et de l'urine, mais un simple louche généralisé dans l'urine superposée.

Il est bien entendu qu'une telle urine ne renferme pas d'albumine; appliquons-lui cependant la méthode classique : quelques gouttes d'acide acétique produisent un louche facilement visible sur un fond noir ; filtrons et portons à l'ébullition la partie supérieure du liquide contenu dans un tube à essai ; dans ces conditions, il se forme toujours, dans la partie chauffée, un trouble bien plus accentué que dans la partie inférieure du liquide.

Si l'addition de l'acide ne se fait qu'après l'action de la chaleur, le contraste est encore plus net, et il se forme, dans la partie chauffée, des stries nuageuses, gagnant lentement le fond du tube.

Or, il n'est pas douteux que, dans la majorité des cas, et cela

sur la foi des ouvrages spéciaux, pareils faits sont attribués uniquement à la présence d'albumine vraie.

Les albuminoïdes incriminés sont encore précipités par la plupart des acides ; tous les acides minéraux (sauf l'acide carbonique), les acides tartrique, citrique, lactique, formique, sulfophénique, sulfosalicylique, succinique, picrique, etc., donnent des précipités plus ou moins marqués, se comportant de manière différente sous l'action de la chaleur. Ajoutons que ces substances précipitent encore par le tannin, les sels de mercure, le phénol, et donnent la réaction de Millon, la réaction xanthoprotéique et la réaction du biuret.

En résumé, les albuminoïdes urinaires précipitables à froid par l'acide acétique (pseudomucines, nucléo-albumines, etc...) constituent une des plus sérieuses causes d'erreur dans la recherche de l'albumine proprement dite, soit qu'on emploie la chaleur en présence de l'acide acétique ou trichloracétique, soit qu'on fasse usage des réactifs d'Esbach, de Tanret, d'Hofmeister (acéto-ferrocyanhydrique), de Méhu (acéto-phénique), de Boureau (acides sulfophénique et sulfosalicylique), de Spiegler (sublimé et acide tartrique), de Jolles (acide succinique et sublimé), d'Amman (acides succinique, acétique et sublimé).

Il était donc intéressant de chercher, soit à les éliminer, sans toucher à l'albumine proprement dite, soit à paralyser leur influence par des moyens propres à chacun des réactifs qui viennent d'être signalés. Cela fera l'objet d'un travail ultérieur.

Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé,

Par M. Pontio,

Chargé des recherches et du contrôle chimiques au Sous-Secrétariat d'Etat des Postes et Télégraphes.

Suite (1)

Analyse de huit échantillons de gommes mélangées, vulcanisées et non vulcanisées.

J'ai soumis à l'analyse huit échantillons de caoutchouc de composition connue ; trois ont subi le travail du malaxage, sans avoir passé par celui de la vulcanisation ; trois autres, de même composition, ont été vulcanisés ; enfin, deux échantillons, de composition différente, prêts à être vulcanisés. Tous les résultats ont été rapportés à 100 parties du mélange.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904,* p. 46 et 97.

Echantillon E.

Composition donnée p. 100			Composition trouvée non vulcanisé	Composition trouvée vulcanisé
Gomme para — Laos	50		44,30	46,10
		eau d'interp.	2,20	2,50
Soufre, Paraffine	8,40		8,20	6,20
Craie, Oxyde de zinc, Ocre rouge, Noir de fumée	41,60		45,30	45,20
	100,00		100,00	100,00

Echantillon J.

Composition donnée p. 100			Composition trouvée non vulcanisé	Composition trouvée vulcanisé
Gomme para	44		45,30	48,30
Régénéré gris	16	eau d'interp.	2,00	3,10
Soufre, Paraffine	9,20		8,40	5,30
Craie, Magnésie, Oxyde de zinc, Ocre rouge, Noir de fumée	30,80		44,30	43,30
	100,00		100,00	100,00

Echantillon H.

Composition donnée p. 100			Composition trouvée non vulcanisé	Composition trouvée vulcanisé
Gomme para	44		42,10	45,40
Régénéré blanc	16	eau d'interp.	2,20	2,60
Soufre, Paraffine	9,20		11,20	7,60
Magnésie, Craie, Oxyde de zinc, Chaux hydratée	30,80		44,50	44,40
	100,00		100,00	100,00

Echantillon para P non vulcanisé.

	Composition donnée pour 100		Composition trouvée
Gomme para	94		89,90
		eau d'interp.	1,40
Soufre, Paraffine	3,50		3,80
Magnésie	2,50		4,90
	100,00		100,00

Echantillon para V non vulcanisé.

	Composition donnée pour 100		Composition trouvée
Gomme para	95,20		92,60
		eau d'interp.	1,50
Soufre	2,00		2,90
Magnésie	2.80		3,00
	100,00		100,00

Ces tableaux nécessitent des explications détaillées, aussi bien sur l'interprétation des résultats que sur les différences notables qui existent, pour les échantillons contenant du régénéré, entre la composition donnée et la composition trouvée à l'analyse.

Si l'on jette un coup d'œil d'ensemble sur ces chiffres, on remarque que les résultats de l'analyse, pour chaque échantillon, entre les deux essais que comporte chacun d'eux, sont absolument concordants, ce qui indique une homogénéité parfaite du mélange (la prise d'essai ayant été faite sur deux échantillons différents de même composition, l'un simplement malaxé, l'autre vulcanisé). Je crois cependant pouvoir dire que les quantités indiquées par le fabricant ne sont pas toujours en accord parfait avec les résultats trouvés à l'analyse. Ainsi, le groupe de l'alcool (soufre-paraffine), dans l'échantillon E, bien que se rapportant à la quantité donnée, me paraît un peu faible, attendu que toutes les gommes contiennent une petite quantité de gomme oxydée qui vient s'ajouter au soufre et à la paraffine, augmentation qui n'existe pas dans l'échantillon E. Il en est de même pour les matières minérales, qui sont un peu supérieures à la quantité indiquée par le fabricant. Quant à la gomme obtenue à l'analyse par différence, l'industriel, en faisant ses mélanges, ne tient pas davantage compte de l'eau d'interposition, qui vient encore en diminution sur le poids brut introduit. On remarque aussi, dans l'échantillon E vulcanisé, que le pourcentage de la gomme se trouve de près de 2 unités plus élevé que celui du même produit non vulcanisé ; cette augmentation est due, non pas à la gomme, mais au soufre combiné à celle-ci. Aussi, voyons-nous la quantité du groupe de l'alcool diminuée dans les mêmes proportions. Cette cause d'erreur ne peut être évitée, parce que le soufre de vulcanisation se trouve dans le groupe du pétrole-benzine et qu'il passe en même temps que la gomme dans le dissolvant. C'est pourquoi on doit, lorsqu'on se contente de doser le soufre de vulcanisation par différence, en même temps que la

gomme, attribuer à celui-là un chiffre qui, d'après les résultats analytiques des nombreux échantillons que j'ai soumis à l'analyse, n'est ni inférieur à 2 ni supérieur à 3 p. 100.

La composition des para P et V reste sensiblement la même à l'analyse, si l'on tient compte de l'eau interposée et d'une petite quantité de gomme oxydée contenue dans la gomme. Il y a cependant, pour le para P, un écart appréciable dans le résidu minéral; cette différence ne peut s'expliquer que par le résidu du para lui-même.

L'analyse des échantillons J et H, qui contiennent, l'un, du régénéré blanc, l'autre du régénéré gris, nous montre que ces produits passent en majeure partie dans le résidu minéral. Je n'ai pu, à mon grand regret, connaître leur provenance et encore moins leur mode de fabrication, mais j'ai eu l'occasion d'analyser ces matières premières, et les résultats que j'ai obtenus sont en concordance parfaite avec ceux des mélanges qui en renferment. Je crois utile de donner ici la composition de quelques-uns de ces produits :

Analyse de trois échantillons de matières premières pour caoutchouc.

		Régénéré blanc	Régénéré noir	Mélange américain
Groupe de l'alcool.	Eau............	4,10	1,20	3,20
	Soufre Résines Paraffine........	21,0	5,20	11,10
Groupe de la soude alcoolique......	Factices et soufre des factices...	»	3,60	14,20
Groupe de la lavande-acétone..	Produits bitumin. Huiles minérales.	1	1,40	1,20
Matières minérales................		57,60	62,00	19,20
Gomme par différence.............		16,30	26,60	50,80
		100,00	100,00	100,00

Les matières minérales, dans ces échantillons et dans les précédents, ont été dosées par incinération directe et par le procédé de digestion. Les résultats seraient plutôt un peu plus élevés par ce dernier procédé.

On peut se rendre compte, par ce que nous venons de voir, qu'il serait illusoire de vouloir substituer les régénérés offrant une composition semblable à une gomme commerciale même de qualité inférieure.

Je compléterai cet examen par l'analyse de trois mélanges non vulcanisés, renfermant des factices, et je pense que, par cet

exposé, j'aurai suffisamment démontré que la méthode de digestion, sans être absolument rigoureuse, permet de donner, avec une exactitude suffisante, la composition d'un mélange ou d'un produit manufacturé :

		Nº 1 Composition donnée	Nº 1 Composition trouvée	Nº 2 Composition donnée	Nº 2 Composition trouvée	Nº 3 Composition donnée	Nº 3 Composition trouvée
Eau d'interposition		»	1,90	»	2,20	»	2,40
Groupe de l'alcool.	Soufre libre.	3,19					
	Résines	»	4,50	2 84	5,80	2,53	5,80
Groupe de la soude alcoolique	Factices	17,02	16,60	11,26	11,20	10,15	9,40
Matières minérales		31,91	33,10	35,21	35,10	36,54	37,70
Gomme		47,87	43,90	50,69	45,70	50,79	44,70
		99 99	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En additionnant, avec la gomme trouvée par différence, l'eau d'interposition, plus la quantité de résines obtenues en soustrayant le soufre libre du groupe de l'alcool, on aura :

Pour le nº 1

$$43,90 + 1,90 + 1,31 = 47,11$$

Pour le nº 2

$$45,70 + 2,20 + 2,96 = 50,86$$

Pour le nº 3

$$44,70 + 2,40 + 3,27 = 50,37$$

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Emploi de l'acide formique pour séparer l'alumine d'avec le fer. — M. LECLÈRE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 janvier 1904). — La méthode de séparation de l'alumine et du fer par l'ébullition, en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, indiquée par Chancel, donne difficilement des résultats exacts. D'après M. Leclère, il est préférable de précipiter l'alumine à l'état de formiate basique. M. Leclère, dans son procédé, substitue à l'hyposulfite de soude l'hyposulfite d'ammoniaque, qui ne laisse pas de résidu dans les précipités comme l'hyposulfite de soude.

Le liquide sur lequel on opère est additionné d'un grand excès de formiate d'ammoniaque ; on ajoute ensuite un excès d'hyposulfite d'ammoniaque, et l'on fait bouillir ; l'hyposulfite d'ammoniaque maintient le fer à l'état de protoxyde, tandis que l'alumine est précipitée progressivement, non pas à l'état de sulfite, mais à l'état de formiate basique, mélangée d'un peu de soufre.

En desséchant le précipité, il faut l'imbiber d'AzO^3H, pour chasser l'acide formique et éviter ainsi la présence d'un résidu de carbone dans l'alumine calcinée.

D'autre part, on précipite le fer à l'état de sulfure, qui se rassemble bien à chaud et s'oxyde peu pendant la filtration après refroidissement.

Caractère distinctif des sels de cobalt et de nickel. — M. G. GUERIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1904). — Les solutions de sels de cobalt, précipitées par la potasse en excès, puis additionnées d'une solution à 2 p. 100 d'iode dans l'iodure de potassium, jusqu'à coloration jaune du liquide surnageant, abandonnent tout le cobalt, au bout de quelques instants, sous forme de précipité noir d'hydrate de sesquioxyde.

Les sels solubles de nickel, dans les mêmes conditions, donnent un précipité permanent d'hydrate verdâtre clair.

Si l'on ajoute de la potasse en excès, puis de la solution d'iode, comme il est dit ci-dessus, aux précipités produits dans les solutions de cobalt et de nickel par les ferrocyanures, les carbonates et les phosphates alcalins, on obtient un précipité noir avec les sels de cobalt et un précipité verdâtre clair avec les sels de nickel.

Les ferricyanures de cobalt et de nickel se comportent différemment : si on les additionne simplement de potasse en excès, ils deviennent l'un et l'autre complètement noirs, en se transformant en hydrates de sesquioxyde de cobalt ou de nickel. La transformation est presque instantanée pour le ferricyanure de nickel et moins rapide pour le ferricyanure de cobalt.

Emploi de la magnésie pour l'incinération des matières organiques. — M. E. GENEUIL (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de janvier 1904). — Les incinérations de matières organiques se font souvent lentement et incomplètement ; on arrive à une incinération plus complète, si l'on ajoute de la magnésie à la matière à incinérer.

L'incinération doit avoir lieu dans une capsule de platine ; elle est moins rapide et moins complète dans une capsule de porcelaine.

La dose de magnésie varie suivant la quantité et la nature de la substance à incinérer. Pour le lait et l'urine, on en emploie 1/3 du poids de l'extrait obtenu à 100 degrés ; pour le vin, un poids égal au 1/4 de l'extrait déterminé par le procédé Houdart ; pour les vins sucrés, un poids égal au 1/3 du poids de l'extrait à 100 degrés ; pour la chair musculaire, les légumes, un poids égal au 1/5 du poids de la substance.

L'incinération achevée, on dissout les cendres dans l'acide approprié ; les dosages peuvent être exécutés volumétriquement ou électrolytiquement.

La durée de l'incinération varie entre deux heures et demie et trois heures.

Les nombreuses expériences qu'a faites M. Geneuil lui permettent d'affirmer que sa méthode présente de réels avantages au point de vue de la rapidité et de la facilité. De plus, le procédé qu'il propose nécessite un outillage rudimentaire.

Réactions colorées de la pilocarpine. — M. BARRAL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 février 1904). — On a proposé plusieurs réactions colorées de la pilocarpine. mais la plupart d'entre elles appartiennent aussi à d'autres corps. On ne peut retenir que la réaction de Wangerin, qui consiste en une coloration violette, qu'on observe en ajoutant à la solution de pilocarpine, d'abord quelques gouttes d'une solution de bichromate de potasse, puis quelques gouttes d'eau oxygénée.

M. Barral propose les réactions suivantes :

1° Coloration jaune et dégagement d'odeur ammoniacale, en chauffant une solution de pilocarpine avec du persulfate de soude ;

2° Coloration jaune, puis rouge-sang et brun-rouge, avec l'acide sulfurique formolé ;

3° Coloration jaune d'or, puis vert clair et bleu clair avec le réactif Mandelin (vanadate d'ammoniaque et SO^4H^2) ;

4° Coloration jaune foncé, avec dégagement de vapeurs blanches, ayant l'odeur de l'acide tartrique brûlé, avec le permanganate de potasse en solution à 1 p. 100 dans SO^4H^2 concentré.

Recherche de petites quantités de maltose en présence du glucose. — M. GRIMBERT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1903). — Il est facile de déterminer la quantité de maltose qui se trouve en présence du glucose, lorsque ces deux sucres existent en proportions telles que la déviation polarimétrique et l'action réductrice peuvent être mesurées avec certitude, mais il n'en est pas de même lorsque l'un des deux corps se trouve dans le mélange en proportion infime.

MM. Lépine et Boulud ont proposé, dans une communication faite par eux à la Société de biologie dans sa séance du 11 décembre 1901, de faire la détermination de la proportion de chacun des deux sucres en présence en préparant l'osazone et en traitant celle-ci par l'éther, qui ne dissout que la maltosazone ; pour avoir celle-ci, on n'a qu'à évaporer la liqueur éthérée et à faire cristalliser le résidu dans l'eau chaude.

M. Grimbert a vérifié la valeur de ce procédé, et il a constaté que la maltosazone préparée avec du maltose pur est aussi insoluble dans l'éther que la glucosazone, ce qui fait que l'éther ne peut servir à la séparation des deux sucres.

M. Grimbert estime qu'il est prudent de faire toutes réserves au sujet des points de fusion obtenus par MM. Lépine et Boulud, ces expérimentateurs n'ayant donné aucune indication sur le mode opératoire suivi par eux ; en effet, M. Maquenne a montré que le point de fusion des osazones n'est pas net et peut varier de plus de 20 degrés, suivant le temps que la matière met à fondre. C'est ainsi que, par la méthode classique au bain d'huile, la maltosazone fond à 180 degrés, tandis que, sur le bloc de M. Maquenne, par la méthode de la fusion instantanée de M. Bertrand, on obtient un point de fusion constant de 196-198 degrés.

De même, le glucose, dont le point de fusion classique est fixé à 205 degrés, fond réellement à 230-232 degrés.

M. Grimbert a donc repris l'étude de la maltosazone et comparé ses propriétés à celle de la glucosazone, dans le but de fixer un procédé de séparation.

Maltosazone. — Lorsqu'on additionne de phénylhydrazine fraîchement redistillée une solution de maltose pur, très étendue, qu'on ajoute un peu d'acide acétique au mélange et qu'on chauffe au bain-marie pendant une heure, une osazone se forme par refroidissement. La réaction est encore nette avec une solution ne contenant pas plus de 1/1,000 de maltose ; la recherche du maltose par la phénylhydrazine est donc plus difficile que celle du glucose, attendu que ce dernier donne de la glucosazone, même en solution à 1/20.000.

Au microscope, la maltosazone se présente sous forme de larges cristaux tabulaires allongés, colorés en jaune ; recristallisée dans l'eau, elle se présente en cristaux plus courts et groupés en rosace ou en cocarde.

La maltosazone est insoluble dans le benzène et dans l'éther ; elle est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool éthylique, dans l'alcool méthylique et dans un mélange d'acétone et d'eau.

Elle fond, au bloc de M. Maquenne, à 196-198 degrés.

Glucosazone — Elle se présente sous forme de longues aiguilles groupées en branche de genêt. Elle est insoluble dans le benzène et l'éther, comme la maltosazone; de plus, elle est insoluble

dans l'eau chaude, dans l'alcool méthylique et dans l'acétone étendue d'eau. Elle fond à 230-232 degrés au bloc Maquenne.

Séparation du maltose et du glucose. — Pour séparer l'un de l'autre le maltose et le glucose, M. Grimbert opère de la manière suivante : il prend 20 cc. de la solution renfermant les deux sucres ; il ajoute successivement 1 cc. de phénylhydrazine et 1 cc. d'acide acétique cristallisable ; il chauffe au bain-marie pendant une heure ; il recueille l'osazone formée, qu'il lave à l'eau froide, puis au benzène, jusqu'à ce que celui-ci cesse de passer coloré ; enfin il dessèche à 100 degrés.

Séparation. — Pour séparer un mélange de maltosazone et de glucosazone, on se sert d'une très petite quantité d'acétone étendue de son volume d'eau ; on filtre ; le filtratum laisse déposer la maltosazone ; celle-ci ne cristallise pas si l'on a employé trop d'acétone ; dans ce cas, on laisse le liquide s'évaporer à l'air dans une capsule de verre, jusqu'à disparition de l'odeur d'acétone ; on verse le résidu dans un tube à essai ; on chauffe légèrement et on laisse refroidir.

On peut encore délayer dans un peu d'eau le mélange de maltosazone et de glucosazone, chauffer au bain-marie pendant cinq minutes et filtrer rapidement ; le filtratum donne, par refroidissement, des cristaux de maltosazone.

En employant concurremment ces deux méthodes de séparation, M. Grimbert est parvenu à caractériser le maltose dans une solution au 1/1.000, contenant également 1/1.000 de glucose, ainsi que dans une solution contenant 1/2.000 de maltose et 1/100 de glucose.

Dosage du sucre urinaire. — M. DENIGÈS (Résumé d'un rapport présenté au 5e Congrès international de chimie appliquée tenu à Berlin en 1903). — Lors du 4e Congrès international de chimie appliquée, tenu à Paris en 1900, la 8e section de ce Congrès avait adopté le vœu suivant, présenté par M. Patein :

(*a*) Le sous-acétate de plomb doit être rejeté comme agent de défécation de l'urine et remplacé par l'acétate neutre de plomb, suivant la formule de Courtonne, ou mieux par le nitrate acide de mercure, en observant les précautions recommandées par M. Patein.

(*b*) On adoptera, pour le degré saccharimétrique, le chiffre 2 gr 065, indiqué par M. Grimbert.

(*c*) La liqueur de Fehling sera titrée en glucose anhydre. Si l'on a fait le tirage en sucre interverti, on fera la correction nécessaire, 5 gr. de sucre interverti correspondant à 4 gr. 80 de glucose.

(*d*) Il est nécessaire de faire les dosages de sucre urinaire à

la fois par les méthodes optique et volumétrique ; on doit trouver les mêmes chiffres par les deux méthodes.

(*e*) Si l'on se sert du procédé Causse, on l'emploiera avec les modifications indiquées par MM. Denigès et Bonnans.

Le vœu formulé par M. Patein avait été renvoyé à l'étude de M. Denigès, qui avait été chargé de présenter un rapport au 5e Congrès. C'est ce rapport que nous analysons en quelques mots.

Tout d'abord, M. Denigès a examiné la question de savoir si la substance sucrée éliminée par les diabétiques est toujours de même nature ; M. Le Goff a prouvé que le sucre habituel des diabétiques est le d. glucose ; M. Denigès a eu la curiosité de vérifier le fait, et il a fait des essais sur le sucre de l'urine de trois diabétiques ; l'un de ces malades était atteint de diabète maigre, à forme pancréatique, avec éliminaton d'acide β-oxy-butyrique et d'acétone ; le deuxième était un diabétique gras ; le troisième avait été subitement atteint de glycosurie à la suite d'une chute. M. Denigès a isolé les trois sucres de ces urines, et, après les avoir purifiés par triple cristallisation dans l'alcool méthylique, il les a identifiés par la détermination de leur pouvoir rotatoire et de leur pouvoir réducteur ; il a constaté que le sucre des trois urines était du d.glucose.

(*a*) M. Denigès s'est alors préoccupé de rechercher le meilleur procédé de défécation de l'urine ; il est indiscutable que, comme l'a montré M. Pellet, l'acétate basique de plomb insolubilise une certaine proportion de glucose. L'emploi de l'acétate neutre n'a pas le même inconvénient, mais il ne décolore pas suffisamment certaines urines ; on arrive à un meilleur résultat avec le procédé de MM. Patein et Dufau au nitrate mercurique, qui le cède à peine en rapidité aux anciens procédés et qui l'emporte de beaucoup sur eux en exactitude.

M. Denigès propose de modifier légèrement le mode de préparation du réactif mercurique ; d'après lui, l'oxyde jaune de mercure, dont MM. Patein et Dufau recommandent l'emploi pour cette préparation, n'est pas toujours suffisamment pur, et il exige, pour se dissoudre complètement une quantité d'acide trop considérable, ce qui nécessite, pour la neutralisation ultérieure, une dose de soude assez forte. C'est à l'oxyde rouge que M. Denigès donne la préférence ; il prend 160 cc. d'AzO^3H à 48° B (D = 1. 39), auquel il ajoute, en agitant, 220 gr. d'oxyde rouge de mercure ; il ajoute ensuite 160 cc. d'eau et il fait bouillir ; après dissolution totale de l'oxyde, il laisse refroidir ; puis il ajoute un mélange de 10 cc. de lessive des savonniers avec 30 cc. d'eau ; il verse dans un matras d'un litre ; il complète le volume au litre et il filtre. Ainsi préparé et conservé dans des flacons jaunes ou rouges, ce réactif est inaltérable.

Relativement à l'emploi de ce réactif, MM. Patein et Dufau ont,

dans le principe, recommandé d'ajouter, à 20 cc. d'urine, 10 cc. de réactif, puis de la lessive des savonniers au quart, jusqu'à ce que le mélange ne rougisse plus le tournesol, et de compléter 50 cc.

Plus tard, ils ont conseillé d'opérer avec 50 cc. d'urine et 25 cc. de réactif, et de compléter 100 cc.

D'après M. Denigès, la première formule est défectueuse, en ce sens qu'elle donne une quantité de liquide insuffisante pour être examinée dans le tube polarimétrique de 50 centimètres, mais le rapport du volume de l'urine au volume final (2/5) est avantageux, parce que la lecture polarimétrique dans un tube de 50 centimètres est alors la même que celle qu'on effectuerait dans un tube de 20 centimètres avec la même urine non diluée. La deuxième formule n'a pas ce dernier avantage ; de plus, avec les deux formules, l'opérateur est obligé de pratiquer un nombre infini d'essais à la touche avant d'arriver à la neutralité ; or, M. Denigès a constaté qu'un mélange de 40 cc. d'urine et de 20 cc. de réactif mercurique nécessite au moins 20 cc. et rarement plus de 25 cc. de lessive des savonniers au quart pour être neutralisé ; en conséquence de cette constatation, il propose d'opérer de la manière suivante : prendre 40 cc. cubes d'urine et 20 cc. de réactif dans un verre de Bohême ; ajouter 20 cc. de lessive des savonniers au quart, puis, par 6 à 8 gouttes à la fois, une quantité de cette même lessive suffisante pour qu'une goutte de mélange ne rougisse plus et bleuisse à peine le tournesol ; verser le mélange dans un matras de 100 cc., ainsi que l'eau de lavage du verre de Bohême ; compléter 100 cc. et filtrer. On se sert du filtratum pour pratiquer l'examen polarimétrique dans le tube de 50 centimètres, en ayant soin d'aciduler avec une goutte d'acide chlorhydrique pour assurer la transparence.

Pour éliminer le mercure. M. Patein a, d'abord, employé l'hypophosphite de soude ; il l'a remplacé plus tard par la poudre ou la grenaille de zinc ; M. Denigès a constaté que le zinc réussit très bien ; il conseille d'en prendre 4 à 5 gr.

Les avantages qu'offre la défécation par le nitrate mercurique sont les suivants : l'urine traitée est limpide ; les urines riches en bile sont très bien décolorées, et, après filtration, elles sont sans influence sur la lumière polarisée ; le nitrate mercurique décolore également les urines contenant du bleu de méthylène : il insolubilise les albumines et les peptones. Le réactif mercurique n'a malheureusement pas la propriété d'enlever à l'urine les alcaptones, qui sont des corps réducteurs, mais qui sont sans action sur la lumière polarisée ; elle respecte aussi l'acide β-oxybutyrique, substance lévogyre, mais sans proprietés réductrices, ainsi que les pentoses ; d ailleurs, ces divers corps ne sont pas davantage précipités par l'acétate de plomb.

M. Denigès a encore constaté, en opérant sur des urines nor-

males renfermant des quantités variables de principes extractifs, le plus souvent proportionnelles à la dose d'urée, que ces urines, après avoir été déféquées à l'aide de l'acétate neutre de plomb, dévient toujours à gauche d'une quantité qui croît avec leur extractif et qui est, en moyenne, de 0° 1 pour 10 gr. d'urée. Cette déviation lévogyre ne se produit pas avec les urines traitées par le nitrate mercurique.

M. Denigès a fait d'autres remarques intéressantes : si l'on dissout dans une urine normale des quantités variables de glucose (5, 10, 20, 40 gr. par litre, par exemple), et si l'on défèque ces urines avec l'acétate neutre de plomb, le pouvoir rotatoire est de — 0° 3 inférieur à ce qu'il est avec des solutions aqueuses de glucose au même titre ; après défécation au nitrate mercurique, la déviation est la même, pour l'urine et pour l'eau également glucosées. Cela prouve encore l'avantage du nitrate mercurique sur l'acétate neutre de plomb.

En ce qui concerne le pouvoir réducteur, il y a identité entre les résultats obtenus en opérant sur des urines additionnées d'une quantité connue de glucose ou sur des solutions aqueuses de glucose. Les urines traitées par l'acétate neutre de plomb donnent des chiffres identiques, sauf lorsqu'elles contiennent en abondance des produits créatiniques.

(*b*) Relativement à la fixation du nombre de grammes de glucose par litre auquel équivaut un degré saccharimétrique, M. Denigès ne croit pas qu'on doive adopter le chiffre proposé par M. Grimbert (2 gr. 065), attendu que ce chiffre correspond à des solutions de glucose à 1 p. 100, c'est-à-dire à des solutions trop peu concentrées ; d'autre part, le chiffre 2 gr. 055 correspond à des solutions à 10 p. 100, c'est-à-dire à des solutions plus concentrées que ne le sont généralement les urines diabétiques ; M. Denigès a adopté le chiffre intermédiaire, 2 gr. 060, qui correspond aux concentrations les plus ordinaires des urines diabétiques, lorsqu'elles ont été déféquées par l'acétate de plomb ou par le nitrate de mercure.

(*c*) M. Denigès admet sans changement la proposition faite par M. Patein relativement au titrage de la liqueur de Fehling en glucose anhydre.

(*d*) Avec M. Patein, M. Denigès admet qu'on doit pratiquer, sur chaque urine diabétique, l'essai polarimétrique et l'essai par la liqueur de Fehling ; selon lui, les résultats peuvent différer de 0 gr. 50, sans qu'on soit autorisé à conclure à la présence, dans l'urine, d'un corps autre que le d. glucose ; mais, si l'écart est plus considérable, on doit rechercher les corps que peut contenir l'urine, et qui sont le saccharose et le lactose dans les cas où les chiffres fournis par l'essai polarimétrique sont supérieurs à ceux que donne la liqueur de Fehling, tandis que, dans les cas

contraires, on peut avoir affaire au l. fructose, aux pentoses, à l'acide β-oxybutyrique et à l'alcaptone.

(*e*) Il arrive quelquefois, principalement avec les urines pauvres en glucose et riches en produits créatiniques, qu'il est très difficile de saisir la fin de la réduction de la liqueur cupro-potassique ; pour remédier à cet inconvénient, M. Causse a proposé d'ajouter du ferrocyanure de potassium à la liqueur cupro-potassique M. Bonnans a étudié de fort près le procédé de M. Causse, et il a constaté que, afin de se placer dans les meilleures conditions possibles pour obtenir une indication très nette de la fin de la réaction, il fallait, tout en maintenant à l'ébullition le réactif, continuer les affusions de liqueur sucrée jusqu'à production d'une coloration brun ou rouge-brun.

Le réactif doit être préparé de la manière suivante : on prend 1 volume de solution cuivrique (sulfate de cuivre pur 35 gr., acide sulfurique 5 cc. et eau q. s pour faire 1 litre). 1 volume de solution tartrique alcaline (tartrate sodico-potassique cristallisé 150 gr., lessive de soude non carbonatée [D = 1.33] 300 cc., eau q. s. pour faire 1 litre) et 1/2 volume de solution de ferrocyanure de potassium à 50 gr. par litre.

En définitive, M. Denigès a fait à la 8e section la proposition d'adopter sous la forme suivante les vœux qui lui avaient été renvoyés.

(*a*) Le sous-acétate de plomb doit être rejeté comme agent de défécation de l'urine et remplacé par l'acétate neutre de plomb, suivant la formule de Courtonne, ou beaucoup mieux par le nitrate mercurique, en observant les précautions recommandées par MM. Patein et Dufau, avec les modifications de détail indiquées dans le présent rapport.

(*b*) On adoptera, pour la valeur en glucose anhydre du degré saccharimétrique, le chiffre de 2 gr. 06, résultant des déterminations de Tollens et de Grimbert, et qui cadre le mieux avec les concentrations ordinaires du glucose dans l'urine.

(*c*) La liqueur de Fehling sera titrée en glucose anhydre Si l'on fait le tirage en sucre interverti, on fera la correction nécessaire, 5 gr. de sucre interverti correspondant à 4 gr. 80 de glucose.

(*d*) Il est nécessaire d'effectuer le dosage du sucre urinaire à la fois par les méthodes optique et volumétrique ; on doit trouver le même chiffre par les deux méthodes, avec un écart maximum de 0 gr. 50 par litre, si l'urine ne renferme que du d. glucose.

(*e*) Le procédé de M. Causse est le procédé clinique de choix pour le dosage du sucre urinaire ; il est surtout recommandable quand les urines sont peu chargées en sucre. On l'emploiera avec les modifications indiquées par MM. Denigès et Bonnans.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique de l'or dans les solutions de cyanures. — M. A. PRISTER (*Engin. and mining Jour.*, 1904, p. 322). — Cette méthode est basée sur le fait que HCl détruit le cyanure de potassium libre, le ferrocyanure de zinc, le ferrocyanure de cuivre et les sulfocyanures étant précipités.

Le cyanure double d'or et de potassium $KAuCy^2$, contenant tout l'or, est décomposé par l'addition de quelques gouttes de sel cuivreux (méthode de Wilde). Comme cette réaction, pour être quantitative, exige un certain temps, l'auteur l'a combinée avec la méthode de Pellatan.

La solution acide est portée à l'ébullition pendant 5 minutes, puis on ajoute le sel cuivreux et quelques gouttes de sulfure de sodium :

$$2KAuCy^2 + 2CuCl = 2AuCuCy^2 + 2KCl.$$

Comme le sel de cuivre est en léger excès, il se produit la réaction secondaire suivante :

$$CuSO^4 + Na^2S + 2HCl = CuS + 2NaCl + SO^4H^2.$$

Le sel double de cuivre et d'or est insoluble en solution acide et précipite avec le sulfure de cuivre, le ferrocyanure de cuivre, le ferrocyanure de zinc et les sulfocyanures.

Ce précipité est filtré, puis redissous dans une solution de cyanure de potassium ; par addition de poudre de zinc à la solution de cyanure obtenue, le sel double de cuivre et d'or est décomposé, avec précipitation de l'or :

$$AuCuCy^2 + Zn = Au + Cu + ZnCy^2.$$

Les ferrocyanures, les sulfocyanures et le cyanure de zinc restent en solution ; on filtre ; l'or, l'argent, le cuivre et le zinc en excès restent sur le filtre ; on les traite par HCl dilué, lequel dissout le zinc ; on filtre le chlorure de zinc, et les trois métaux restant sont traités par l'eau régale ; enfin. l'or et le cuivre, sous forme de chlorures, sont traités par le chlorure stanneux, qui précipite l'or, avec formation de pourpre de Cassius.

L'or est ensuite évalué par comparaison avec des types obtenus en dissolvant une quantité pesée d'or pur dans l'eau régale et diluant à 200 cc ; en prenant des parties aliquotes de cette solution, en les diluant et en ajoutant quelques gouttes de potasse caustique et de glycérine, on peut obtenir les divers types désirés.

10 cc. de glycérine et 10 cc. de potasse caustique (lessive ordinaire) sont additionnés de 180 cc. d'eau.

Les réactifs employés sont les suivants :

Solution de cuivre. — 1 partie de sulfate de cuivre dans 10 parties d'eau ; on ajoute 2 parties de chlorure de sodium et un peu de tournure de cuivre ; on fait bouillir pendant 10 minutes, et, après refroidissement, on ajoute un peu d'acide acétique.

Solution de sulfure de sodium — A 1 ou 2 p. 100

Solution de cyanure de potassium. — A 3 à 5 p. 100.

Dans les essais ci-dessus, il est nécessaire d'éviter un excès des divers réatifs. P. T.

Dosage du tungstène dans l'acier. — M. E. KRAHN (*Engineer. and mining Journal,* 1904, p. 362). — On dissout 3 gr. de limaille ou de tournures dans un mélange de parties égales d'acides sulfurique et phosphorique avec 3 parties d'eau ; on ajoute, pendant la dissolution, 3 cc. de solution de permanganate de potassium ; on laisse ensuite refroidir, et l'on divise la solution en deux portions ; à l'une d'entre elles, on ajoute 200 cc. de SO^4H^2 au tiers et 40 gr. de tournure de zinc ; on chauffe, puis on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique ; on filtre, et, après lavage, on titre la solution au permanganate de potassium.

Dans la deuxième portion, on titre le fer au moyen du chlorure stanneux et de l'iode, et l'on évalue ensuite le tungstène par différence. P. T.

Dosage du chlore, du brome et de l'iode. — MM. STANLEY-BENEDICT et J. F. SNELL (*Journal of american. chem. Soc.*, 1903, p. 1138). — Les auteurs utilisent, pour effectuer cette opération, la différence d'action que ces haloïdes possèdent sur l'iodate de potassium. On détermine, d'abord, le poids total des haloïdes, ou, plus exactement, celui de leurs sels d'argent ; on dose ensuite l'iode et le chlore de la manière suivante : pour déterminer l'iode, une quantité de la substance ne contenant pas plus de 0 gr. 5 d'iode et 0 gr. 15 de chlore est dissoute dans 50 cc. d'eau ; on ajoute deux fois la quantité théorique d'iodate de potassium, et l'on acidifie la solution avec 4 ou 5 cc d'acide acétique à 30 p. 100 ; l'iode mis en liberté est extrait du liquide aqueux par agitation avec 30 ou 40 cc. de sulfure de carbone ; ce dissolvant est séparé, puis filtré sur un filtre mouillé ; après lavage à l'eau froide du sulfure de carbone, on transvase celui-ci dans un bécher, et l'on ajoute 20 à 25 cc. d'alcool à 75° ; le filtre est également lavé avec un peu d'alcool ; finalement, l'iode est titré au moyen de l'hyposulfite de soude, en présence de l'empois d'amidon.

Pour la détermination du chlore, la solution aqueuse provenant du filtratum séparé du sulfure de carbone est traitée par

5 cc. d'AzO^3H (D = 1,18), et l'on porte à l'ébullition, jusqu'à ce que tout le brome mis en liberté ait été expulsé. L'excès d'iodate employé est détruit par addition d'un petit excès d'iodure de potassium, et le liquide est mis à bouillir jusqu'à décoloration ; on ajoute 2 à 3 cc. d'AzO^3H, si tout l'iode n'a pas été expulsé au bout de 10 minutes d'ébullition ; le liquide est exactement neutralisé avec le carbonate de soude ; puis on ajoute une petite quantité de carbonate de chaux, pour être sûr de la neutralité, et l'on titre le chlore avec une solution de nitrate d'argent, en employant le chromate de potassium comme indicateur.

Le brome est dosé par différence.

H. C.

Dosage du soufre dans le charbon. — M. R. NOWICKI (*Eng. and mining Journ.*, 1903, p. 1004). — On mélange 1 gr. de charbon finement pulvérisé avec 2 gr. de soude et de magnésie (1 partie pour 2 p.) dans un creuset de platine ; on agite avec une baguette de platine, en étendant la masse sur les parois du creuset ; on chauffe le creuset au rouge sombre, en faisant passer un courant d'oxygène à travers le couvercle ; on agite toutes les cinq minutes, en étendant chaque fois la masse sur les parois ; après la combustion complète, qui dure de 20 à 30 minutes, on ajoute de l'eau ; on chauffe ; on filtre ; on acidule légèrement, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

P. T.

Dosage du soufre dans le coke et le charbon. — MM. PENNOCK et D. A. MORTON (*Engineer. and min. Journ.*. 1904, p. 202). — Dans un creuset en acier de 40 cc. de capacité, on introduit 16 gr. de peroxyde de sodium et 0 gr. 7 de charbon ou 11 gr. 5 de peroxyde et 0 gr. 7 de coke, et l'on mélange intimement ; on couvre le creuset, et on le place dans un vase contenant de l'eau, de manière que la moitié inférieure soit seule immergée ; on chauffe en introduisant un fil métallique chaud à travers un trou percé dans le couvercle du creuset ; au bout de 3 minutes, le contenu du creuset est dissous dans l'eau chaude ; on enlève le creuset, et l'on ajoute HCl ; on fait bouillir la solution, et l'on ajoute de l'ammoniaque en léger excès, puis 15 cc. d'une solution de chromate de baryum (23 gr. de chromate de baryum, 80 cc. d'HCl concentré et 920 cc. d'eau) ; on fait un volume d'environ 200 cc. ; on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on fait bouillir fortement ; on filtre ; on lave le précipité, et l'on ajoute au filtratum 1 gr. d'iodure de potassium en cristaux ; on laisse refroidir jusqu'à 30 degrés ; on ajoute 5 cc. d'HCl, et l'on titre avec une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

P. T.

Solubilité des sels de plomb. — M. D.-M. LICHTY (*Pharmaceutical Journal*, 1903, p. 783). — 100 cc. d'eau dissolvent :

	Chlorure.	Bromure.	Iodure.
	—	—	—
à 0 degré	0 gr. 6278		
à 15 degrés	0 gr. 9070	0 gr. 7285	0 gr. 0613
à 100 degrés	3 gr. 208	5 gr. 550	0 gr. 420

A. D.

Dosage direct de l'alumine. — M. CH. E. RUEGER (*Eng. and mining Journ.*, 1904, p. 357). — D'après l'auteur, le dosage de l'alumine par différence donne lieu à de graves erreurs ; à l'appui de cette assertion, il donne quelques exemples d'analyses de produits alumineux effectuées par un groupe de chimistes consciencieux et suffisamment habiles.

Sur une teneur vraie de 4,07 p. 100, les résultats obtenus varient de 3,24 à 7,16 p. 100, l'alumine ayant été dosée par différence.

Dans une analyse de ciment contenant 5,98 p. 100 d'alumine, les résultats obtenus varient de 4.88 à 6,67 p. 100.

Après une critique de la méthode basée sur la solubilité de l'alumine dans la potasse ou dans la soude, l'auteur cite l'ancienne méthode de Wöhler, qui précipitait l'alumine par l'acide sulfureux.

Il neutralisait presque complètement, puis il ajoutait de l'hyposulfite de soude et faisait bouillir.

La réaction est la suivante :

$$Al^2Cl^6 + 3Na^2S^2O^3 + 3H^2O = Al^2(OH)^6 + 6NaCl + 3S + 3SO^2$$

L'auteur a repris cette méthode, en précisant les conditions qui doivent présider à son application.

Le minerai étant en solution, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution débarrassée de la silice ; on filtre ; on lave le précipité obtenu ; on fait bouillir le liquide filtré, et l'on peroxyde avec AzO^3H ou avec le chlorate de potasse ; on précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque, en présence du chlorure d'ammonium ; on filtre ; on lave les hydrates obtenus, puis on les redissout dans un peu d'HCl dilué et chaud ; on dilue avec de l'eau froide ; on neutralise presque entièrement avec le carbonate de soude ; à la solution parfaitement limpide on ajoute 10 gr. de sulfite de soude, qu'on dissout par agitation ; il se produit alors un précipité permanent ; dans le cas contraire, on ajoute une plus grande quantité de sulfite de soude ; à l'aide d'HCl dilué, on redissout *exactement* le précipité, puis on ajoute 1 ou 2 gouttes d'HCl en excès ; on chauffe rapidement jusqu'à ébullition ; la coloration rouge de l'oxyde ferrique disparaît peu

à peu pendant que la solution dégage des bulles d'acide sulfureux ; on continue l'ébullition, jusqu'à disparition complète de toute odeur d'acide sulfureux ; le précipité obtenu est compact, granulé et filtre bien.

Le précipité d'alumine contient quelquefois encore un peu de fer ; on le redissout dans la plus petite quantité possible d'HCl dilué et chaud, puis on répète la neutralisation par le carbonate de soude et la précipitation au sulfite de soude ; le second précipité, filtré et lavé, est calciné à haute température.

L'acide phosphorique et l'acide titanique faussent les résultats, car ils se précipitent avec l'alumine.

Le zinc, le nickel et le manganèse ne paraissent pas exercer d'influence. P. T.

Dosage gazométrique et gravimétrique de l'ammoniaque. — M. E. RIEGLER (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 677). — La méthode repose sur la propriété que possèdent l'ammoniaque et ses sels de former, avec l'acide iodique ajouté en excès, un triiodate d'ammonium, qui est insoluble dans l'alcool dilué. Ce triiodate, traité par une solution de sulfate d'hydrazine, oxyde celle-ci avec mise en liberté d'azote ; les équations suivantes indiquent la marche des deux réactions :

(1) $(AzH^4)Cl + 3HIO^3 = (AzH^4)H^2(IO^3)^3 + 3HCl.$

(2) $2\,[AzH^4H^2(IO^3)^3] + 9Az^2H^4.H^2SO^4 = (AzH^4)^2SO^4 + 8H^2SO^4 + 6HI + 18H^2O + 9Az^2.$

On peut, d'après le volume de l'azote recueilli dans un tube gradué, calculer le poids de l'ammoniaque correspondante. 9 molécules d'azote correspondent à 2 molécules d'ammoniaque ; par conséquent, 1 cc. d'azote, mesuré à 0 degré et à une pression de 0 m. 760, correspond à 0 milligr. 17 d'ammoniaque ; 1 milligramme d'azote correspond à 0 milligr. 1351 d'ammoniaque.

Dans une fiole d'Erlenmeyer de 75 cc. de capacité, on verse 5 cc. d'une solution d'acide iodique à 20 p. 100, puis la solution de sel ammoniacal ou d'ammoniaque libre, dont le volume ne doit pas dépasser 10 cc. et la richesse 0gr.014 d'ammoniaque ; on ajoute au mélange 25 cc. d'alcool à 95° ; on bouche soigneusement la fiole ; on la retourne plusieurs fois, et on laisse reposer pendant une heure ; le précipité cristallin de triiodate d'ammonium est recueilli sur un petit filtre ; pour entraîner les dernières portions du précipité et chasser l'acide iodique en excès, on lave avec environ 50 cc. d'alcool à 95° ; le filtre est ensuite séché entre des doubles de papier à filtrer et introduit dans la fiole à réaction d'un azotomètre ; on décompose le précipité avec 50 cc. d'une solution à 2 p. 100 de sulfate d'hydrazine ; on agite le mélange, jusqu'à ce que la coloration jaune qui apparaît d'abord et qui est due à la séparation de l'iode, ait disparu. Il

ne reste plus qu'à apprécier, avec les précautions ordinaires, le volume d'azote dégagé.

Méthode gravimétrique. — Le principe de la méthode est le même ; on forme le précipité dans les mêmes conditions que pour le dosage gazométrique, et, après un repos suffisant, on le recueille sur un filtre taré ; on le lave avec 50 cc. d'alcool à 95° ; le filtre et son contenu sont séchés entre des doubles de papier buvard, puis dans un exsiccateur sur SO^4H^2 jusqu'à poids constant.

Le poids de $AzH^4H^2(IO^3)^3$, multiplié par 0,0314, donne AzH^3 en grammes, l'auteur ayant trouvé le chiffre 544.68 pour le poids moléculaire du triiodate.

Il faut toujours employer une quantité d'acide iodique égale à 30 fois au moins celle de l'ammoniaque à doser.

Cette méthode n'est applicable qu'autant qu'on opère sur des sels ou des solutions ne contenant pas d'autres corps capables de donner des précipités avec l'acide iodique. Cette condition est facile à réaliser en distillant le produit avec de la lessive de potasse et en opérant sur le distillatum. E. S.

Dosage de la morphine dans l'opium. — M. E. DOWZARD (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II, p. 909). — Dans une fiole conique de 200 cc., introduire 8 gr. d'opium et 100 cc. d'eau ; boucher et mettre au bain-marie à 80-90 degrés, jusqu'à désagrégation complète; laisser refroidir; ajouter 3 gr. de chaux éteinte ; boucher et laisser en contact pendant 2 heures, en agitant fréquemment; filtrer au filtre à plis et recueillir 51 cc. de liquide (soit 4 gr. d'opium) dans une fiole conique de 200 cc. ; ajouter 5 cc. d'alcool à 90°, 30 cc. d'éther et 2 gr. de chlorure d'ammonium ; boucher hermétiquement et agiter pendant une demi heure à la main ou à la machine ; après un repos de 12 heures, on agite, et l'on filtre au papier ; l'eau passe en laissant la morphine sur filtre, tandis que l'éther reste limpide et peut être enlevé à la pipette ; la morphine est lavée à l'eau saturée de morphine, jusqu'à réaction négative de chlore, et finalement avec 10 cc. d'eau ; on verse alors 15 cc. d'éther sur les bords du filtre, et, après quelques minutes de contact, on enlève l'éther à la pipette ; le filtre et son contenu sont alors exposés à l'air pendant une demi-heure, puis placés dans un vase à saturation ; on ajoute 20 cc. de SO^4H^2 N/10 ; on chauffe légèrement, pour dissoudre la morphine, et l'on titre à la soude décinormale, en employant le méthylorange comme indicateur. Chaque cc. d'acide décinormal correspond à 0 gr. 0283 de morphine.

A. D.

Réactions de l'antipyrine et du salophène. — G.-M. BÉRENGER (*British medical Journal* du 10 février 1903). —

Antipyrine — Avec l'hypochlorite de soude, l'antipyrine dégage une odeur d'essence d'amandes amères, et l'odeur chlorée disparaît.

Avec l'eau de chlore, il y a également disparition de l'odeur chlorée, et l'on obtient un précipité blanc.

Salophène. — Si l'on fait bouillir 1 gr. de salophène avec une solution de soude au tiers, et si, après refroidissement, on ajoute 5 cc. de solution d'hypochlorite de soude, on obtient une coloration verte, qui devient acajou ; en ajoutant alors un acide minéral, on fait passer la couleur au rouge vif. puis au rouge-orangé.

Méthode de Kjeldhal modifiée pour le dosage de l'azote. — M. VOGTER (*Chem. Zeit.*, 1903, n° 80). — L'auteur propose l'appareil et la méthode suivante : il prend un ballon en verre d'Iéna de 500 cc., surmonté d'une cloche en verre à tubulure, s'adaptant par rodage au ballon ; la tubulure communique avec une ampoule pyriforme, dont l'extrémité plonge vers le fond d'un flacon. Un bec de gaz et un support complètent l'appareil. Pour s'en servir, on introduit la substance dans le ballon, et l'on y ajoute 15 à 20 cc. de SO^4H^2, et, s'il y a lieu, les agents destinés à favoriser l'oxydation ; on obture le ballon à l'aide de la cloche rodée, et l'on s'arrange pour que l'extrémité inférieure de l'ampoule pyriforme plonge dans une solution de soude contenue dans le flacon.

SO^4H^2 qui se dégage est absorbé par la soude ; la réaction se prolonge jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux ; à ce moment, on abaisse le flacon à soude, au moyen du support, de manière que l'extrémité inférieure de l'ampoule pyriforme se trouve au-dessus du niveau de la solution de soude.

La température s'élève assez pour que SO^4H^2 distille et retombe par gouttelettes dans la soude. Les parcelles de charbon adhérant aux parois sont entraînées dans le flacon.

Au bout de deux heures, la substance est presque blanche ; on arrête le feu, et l'on détache la cloche rodée ; on rince soigneusement à l'eau distillée la tubulure, l'ampoule et le flacon ; on ajoute dans le ballon 100 cc. d'eau distillée, quelques morceaux de zinc, pour réduire l'azote nitrique s'il en reste, et l'on fait couler au fond du ballon un volume de soude à 15 p. 100 égal à dix fois le volume de SO^4H^2 mis en œuvre ; on surmonte le ballon de sa garniture, et, ayant introduit dans le flacon un volume connu d'acide sulfurique libre, l'extrémité inférieure de l'ampoule plongeant dans ce liquide, on distille l'ammoniaque.

Une modification appropriée permet d'employer cet appareil pour toute distillation, rien n'empêchant d'adapter un serpentin à l'extrémité de l'ampoule.

Essence de santal des Indes orientales. — M R. PETER (*Pharmaceutische Zeit.*, 1903, p. 573). — L'auteur a eu l'occasion d'examiner un certain nombre d'échantillons de capsules d'essence de santal, et il a constaté que, dans plusieurs de ces échantillons, l'essence était falsifiée avec l'essence de cèdre ou avec l'essence de santal des Indes occidentales.

Il s'est inspiré des travaux de MM. Chapoteaut, Chapmann et Burgess, Parry, Guerbet, qui ont montré que l'essence des Indes orientales renferme deux carbures sesquiterpéniques (les santalènes), une aldéhyde (le santalal), deux alcools sesquiterpéniques (les santalols) et les acides santalique et térésantalique, et il s'est basé sur les constantes suivantes, admises par ces divers auteurs :

Densité à 15 degrés : de 0,975 à 0,985.

Solubilité dans l'alcool à 70° : 1 partie d'essence dans 5 parties d'alcool.

Rotation dans le tube de 0 m. 10 : de — 17° à — 19°.

Teneur en santalols : 90 p. 100 au moins.

Pour plusieurs des échantillons examinés par l'auteur, la teneur en santalols a été de 57 à 71 p. 100.

La safranine pour la recherche du sucre dans l'urine des enfants. — MM. W.-S. CHRISTOPHER et A.-C. CROFTON (*Medical Record* du 29 août 1903). — Les auteurs ont analysé 3.000 urines d'enfants, et ils ont constaté que la recherche du sucre dans cette urine peut être faite à l'aide de la safranine ; on agite 1 cc. d'urine avec 1 cc. de solution de safranine au 1/1000 et 1 cc. de solution de soude ; le sucre décolore la safranine, mais la couleur reparaît par agitation.

L'acide urique ne décolore pas la safranine.

Les auteurs appellent *indice de safranine* le nombre de cc. de solution de safranine au 1/1000 qui sont décolorés par 1 cc. d'urine.

Cet indice est peu élevé pendant les premières années de la vie, mais il augmente progressivement, atteint son maximum vers 3 ou 4 ans, puis diminue. Durant les dix premières années, les garçons ont un indice plus élevé que les filles; vers onze ans, les indices sont les mêmes.

La courbe de l'urée ressemble beaucoup à celle de la safranine, dans les mêmes conditions d'âge et de sexe. Il en est de même pour l'acidité.

Les indices de safranine et d'acidité sont très variables d'un jour à l'autre ; aussi, est-il nécessaire de faire une dizaine de déterminations successives pour établir l'indice de safranine.

Lorsque l'indice de safranine dépasse 2, on doit soupçonner l'existence de la diathèse glycosurique.

Sur les sirops, confitures et marmelades. — M. A. BEYTHIEN (*Zeits. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,* 1903, t. VI, n° 23, p. 1113) — *Sirop de framboises.* — L'essai de ce sirop peut être fait rapidement en le limitant à la recherche des colorants et des édulcorants artificiels, à la détermination du poids spécifique, de la polarisation de la solution invertie et à la précipitation par l'alcool. Le poids spécifique de la solution (1 partie de sirop pour 2 parties d'eau) ne s'abaisse jamais au-dessous de 1,080 pour les sirops contenant normalement de 60 à 70 p. 100 d'extrait. La polarisation, après inversion, donne une indication assez certaine sur la présence du sucre de fécule. Un sirop préparé normalement, contenant environ 60 à 70 p. 100 de sucre total, donne, après inversion de la solution au 1/10, une rotation qui varie entre — 2° 17′ et — 2° 40′, mais qui n'est pas inférieure à — 2°. Une rotation lévogyre plus faible ou une rotation dextrogyre indique la présence du sucre de fécule; ce fait se confirme par la formation d'un précipité visqueux par addition d'alcool.

Pour évaluer approximativement la quantité de sucre de fécule contenue dans un sirop, on détermine la déviation polarimétrique avant et après inversion et le sucre total ; on admet que le pouvoir rotatoire de la dextrine est égal à + 10° 4 pour la solution au 1/10 et que le sucre de fécule est composé de parties égales de dextrine et de dextrose.

Ce calcul est contrôlé par le dosage direct de la matière sèche, qui doit correspondre à peu près à la somme du saccharose compté en sucre inverti, du dextrose et de la dextrine ; l'accord est parfait pour les produits tout à fait artificiels, mélanges colorés de sucre de fécule et de saccharose, tandis que, pour les sirops de framboises préparés avec du suc non dilué, l'extrait trouvé à l'analyse doit dépasser de 1,3 à 2 p. 100 la somme des sucres ; cette différence est constituée par le non-sucre.

Pour caractériser l'addition de l'eau au suc de framboises, l'auteur recommande de suivre les indications de Spaeth, qui a trouvé de grandes variations dans les teneurs en acide phosphorique, en acides libres. en cendres et en non-sucre ; aussi, accorde-t-il la plus grande importance à l'alcalinité des cendres, qui ne descend pas au-dessous de 2 cc. d'acide normal pour 100 gr. de sirop ; le minimum de cendres doit être 0,20 p. 100 ; celui du non-sucre 1,30 p. 100.

Sirops de fraises et de groseilles. — Le suc fermenté de fraises de jardin contient de 1,35 à 1,41 d'acidité en acide malique, 0,037 à 0,041 d'acide phosphorique et 0,464 à 0,514 de cendres. avec 6 cc. 06 à 6 cc. 2 d'alcalinité ; pour le jus de fraises des bois, on a trouvé 1.89 à 2,01 d'acide malique, 0.093 à 0,098 d'acide phosphorique et 0,77 à 0,82 de cendres, avec 7 cc. 46 à 8 cc. 93 d'alcalinité Le sirop de groseilles contient 0,78 d'acides libres,

0,013 d'acide phosphorique, 0,18 de cendres et 2 cc. 02 d'alcalinité.

Marmelades. — L'analyse est essentiellement la même que pour les sirops ; on recherche les colorants artificiels, les agents de conservation, les édulcorants artificiels, et l'on fait l'essai de précipitation par l'alcool pour rechercher la dextrine. On polarise la solution au 1/10 avant et après inversion ; si la solution invertie donne une rotation lévogyre inférieure à — 1° ou une rotation dextrogyre, il faut soupçonner la présence de sucre de fécule.

La recherche de l'addition frauduleuse de marc de fruits se fait en déterminant les matières insolubles dans l'eau sur 25 gr. L'auteur a trouvé les chiffres maxima suivants pour les teneurs en éléments insolubles qu'on rencontre dans les marmelades : groseilles, 4,08 p. 100; fraises de jardin, 1,85 p. 100 ; fraises de bois, 5,23 p. 100 ; framboises, 6,14 p. 100.

E. S.

Moyen de distinguer le sang de l'homme d'avec celui des animaux. — MM. H. MARX et E. EHRNROTH (*Münchener med. Wochenschrift* du 16 février 1904). — MM. Marx et Ehrnroth recommandent de procéder de la manière suivante pour différencier les taches de sang humain de celles du sang des animaux. On racle la tache, récente ou ancienne ; le produit du raclage est mélangé avec une solution aqueuse de chlorure de sodium à 6 p. 100 ; on place une goutte de ce mélange sur une lame de verre ; on ajoute une goutte de sang humain recueilli séance tenante à la pulpe du doigt ; on agite ; on recouvre d'une lamelle, et l'on procède à l'examen microscopique Si la tache raclée était formée par du sang humain, les globules rouges de la goutte de sang frais restent isolés, sans tendance à se grouper ; si, au contraire, la tache provenait du sang d'un animal quelconque (chien, cheval, mouton, porc, lapin, bœuf), les globules rouges de sang humain frais s'agglutinent au point qu'ils deviennent méconnaissables.

Le sang de singe se comporte à peu près comme celui de l'homme ; le signe suivant permet de les distinguer : lorsqu'on ajoute une goutte de sang humain frais au liquide qui a dissous une tache de sang humain, les globules du sang frais deviennent épineux et crénelés, tandis que, au contact du sang de singe, ils se ratatinent et deviennent polygonaux.

A propos de la recherche de la saccharine dans la bière. — M. WAUTERS (*Bulletin de l'Association belge des chimistes* d'octobre 1903). — M. Wauters a fait, en collaboration avec MM. Pivont et Warsage, des expériences qui ont permis de constater que les matières amères du houblon ou des substances

qui le remplacent quelquefois dans la bière ne donnent pas d'acide salicylique ni de corps fournissant la réaction violette avec le perchlorure de fer ; le malt torréfié, qui contient du maltol, pouvant être confondu avec l'acide salicylique, n'a pas davantage d'influence, car le maltol est détruit par la potasse caustique ; la glycyrrhizine en solution assez concentrée donne, avec le perchlorure de fer, après l'action de la potasse caustique, une coloration violet-brun très faible et instable, qu'il est impossible de confondre avec la coloration violette franche et stable que donne l'acide salicylique. Du reste, la glycyrrhizine ne fournit pas d'extrait éthéré sucré, et il est très facile d'épurer cet extrait avec un peu de perchlorure de fer ; dans ces conditions, il ne donne plus de coloration après traitement par la potasse caustique.

Recherche de l'acide tartrique — M. D. GANASSINI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1903, p. 513). — Pour rechercher l'acide tartrique libre, on chauffe à l'ébullition le liquide à examiner avec une petite quantité de minium ; après décantation et filtration, on ajoute au liquide filtré son volume de solution à 20 p. 100 de sulfocyanure de potassium. En présence de l'acide tartrique libre, le mélange noircit au bout de quelques instants ; il se dépose du sulfure de plomb. La réaction se produit dans une solution d'acide tartrique à 1 p. 100. Eviter la présence des acides minéraux : les autres acides organiques n'entravent pas la réaction. A. D.

Essai de la teinture d'iode. — M. F.-H. ALCOCK (*Pharmaceutical Journal*, 1904, I, p. 9). — Le procédé le plus simple est le suivant : prendre une quantité suffisante de la teinture à examiner et l'agiter avec un excès de mercure métallique ; il se forme rapidement de l'iodure mercurique, qu'on dissout en ajoutant de l'iodure de potassium ; la solution doit être incolore. La teinture préparée à l'alcool méthylique conserve une coloration jaune foncé. On alcalinise avec un peu de potasse ou de soude, et le liquide est soumis à la distillation. A. D.

Réaction du curcuma — M. J.-E. SAUL (*Pharmaceutical Journal*, 1904, I, p. 29). — O.-E. Belle (*Pharmaceutical Journal* (4) 15, p. 551) a indiqué un réactif du curcuma, consistant en une solution de diphénylamine dans un mélange d'alcool et de SO^4H^2. On obtient une coloration violet-pourpre. Saul a obtenu la même coloration en employant un mélange d'alcool et de SO^4H^2 sans diphénylamine. La réaction colorée est produite par SO^4H^2 sur le curcuma en présence de l'alcool. Une addition d'eau ou d'alcool détruit la coloration. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences utilisés par l'agriculture comme aliments et comme engrais, par MM. Eug. Collin et Em. Perrot. Un vol. de 299 pages, avec 93 figures (A. Joanin, éditeur, 24, rue de Condé, Paris). — On sait quelle importance ont pris en agriculture les drèches et les tourteaux qui constituent les résidus de la fabrication des huiles et des essences ; non-seulement certains d'entre eux constituent d'excellents aliments pour les animaux, mais ce sont encore des engrais de premier ordre, à cause de leur teneur en substances azotées : ces résidus industriels ont acquis actuellement une valeur marchande suffisante pour qu'il y ait intérêt à les frauder et pour que leur expertise soit devenue souvent nécessaire. MM. Collin et Perrot ont pensé avec juste raison que l'examen microscopique était de beaucoup le meilleur moyen de déterminer ces produits, et ils ont entrepris une étude très complète de cette question, dont l'exposé donne une très grande valeur originale au volume qu'ils publient actuellement.

Ce volume comprend deux parties : la première renferme des renseignements généraux sur l'origine, l'emploi et la constitution des tourteaux, ainsi que sur les avantages et les inconvénients qui résultent de leur utilisation. Cette partie résume les connaissances actuelles sur cette question, et elle s'adresse plus particulièrement aux cultivateurs qui utilisent ces résidus industriels.

La seconde partie, sur laquelle nous appelons tout spécialement l'attention de nos lecteurs, est entièrement originale ; elle constitue une étude monographique de morphologie externe et interne des graines et des fruits oléagineux, ainsi qu'une monographie des tourteaux-aliments et des tourteaux engrais au point de vue de leur aspect extérieur, de leurs caractères microscopiques, de leur composition chimique, de leurs altérations ou falsifications, de leurs usages, avec les avantages ou les inconvénients qui en résultent.

C'est un ouvrage très consciencieux et très intéressant, qui ne pouvait être entrepris par des savants plus autorisés, car l'un d'eux a acquis une légitime réputation dans les études de diagnose microscopique. Aussi ne doutons-nous pas de l'accueil que rencontrera ce travail auprès des cultivateurs et des chimistes agricoles. X. R.

Essai des combustibles, par D. Sidersky. Un vol. de 185 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 2 fr. 50. — L'analyse des combustibles a pris une extension considérable, surtout depuis l'introduction, dans les essais industriels, de la détermination du pouvoir calorifique. Les méthodes analytiques elles-mêmes se sont perfectionnées, et la littérature technique s'est enrichie de nombreux documents intéressants. En même temps, on a beaucoup étudié le rôle des cendres, leur fusibilité, etc., de sorte que les ingénieurs et les chimistes, chargés souvent de ces études, ne peuvent plus se borner aux essais sommaires dont on se contentait autrefois.

C'est pour répondre aux besoins actuels que l'auteur a rédigé ce petit livre très substantiel, exposant successivement la classification des combustibles, les qualités à exiger d'une houille destinée à l'industrie, le mode de prélèvement des échantillons, l'analyse chimique industrielle, l'analyse détaillée des cendres, l'étude de la fusibilité des cendres, l'analyse chimique élémentaire, le pouvoir calorifique, la description des principaux calorimètres, la bombe classique de Berthelot, l'obus Mahler et les modifications allemandes, le calorimètre américain système Parr, qui est très original, et ceux de Hartley et de Darling, ainsi que les diverses formules proposées pour le calcul indirect du pouvoir calorifique.

Dans l'annexe, l'auteur présente une série de tableaux numériques donnant la composition chimique et le pouvoir calorifique de tous les combustibles usités et d'un grand nombre de corps organiques, avec indication des auteurs respectifs, ainsi que quelques notes intéressantes sur le calcul de la quantité d'air nécessaire à la combustion, sur les pertes de chaleur et sur le chauffage des chaudières à vapeur.

Rien n'a été négligé par l'auteur pour donner, dans son petit livre, un résumé des connaissances actuelles sur cet important sujet, et la bibliographie détaillée qui termine le volume permet au chercheur toutes sortes d'investigations. Naturellement, le cadre restreint d'un aide-mémoire n'a pas permis les grands développements qui ont leur place ailleurs, et, dans la description des méthodes et des appareils, l'auteur s'est borné à ceux qui conduisent à des résultats absolument exacts.

De nombreuses notes pratiques sont disséminées dans tous les chapitres. Le texte est illustré par une quinzaine de gravures.

Action des sels de cuivre sur les végétaux, par F. Porchet, assistant au Laboratoire de chimie agricole de Lausanne (Dissertation présentée à la Faculté des sciences de Lausanne pour obtenir le grade de docteur ès-sciences). — L'emploi de plus en plus répandu des traitements cupriques en agriculture a conduit l'auteur à rechercher l'action exercée par le cuivre sur les végétaux. Voici les conclusions de son travail :

1° Par les traitements cupriques, on introduit dans les végétaux de très petites quantités de cuivre ;

2° Ce métal produit une excitation qui se traduit par une poussée plus vigoureuse, une maturation plus hâtive des fruits, mais cette excitation n'est qu'un stade de l'intoxication produite par le cuivre ;

3° Il n'y a pas de relation de cause à effet entre la verdeur plus intense des plantes sulfatées et les modifications de la composition chimique des fruits.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret instituant au Ministère du commerce un Comité technique d'œnologie. — Par décret en date du 22 mars 1904, il a été institué, au Ministère du commerce, de l'industrie, des postes et télégraphes, un Comité technique d'œnologie, chargé

d'étudier les mesures à prendre dans l'intérêt du commerce français des vins et spiritueux, tant pour la vente à l'intérieur que pour l'exportation de ces produits.

Ce Comité est composé comme suit :

Président :

Le Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et des télégraphes.

Vice-présidents :

MM.

Tisserand, conseiller maître à la cour des comptes, président d'honneur de la Société d'ampélographie et des viticulteurs de France.

Armand Gautier, membre de l'Académie des sciences.

Membres :

MM.

Le directeur général des douanes ou son délégué.

Le directeur général des contributions indirectes ou son délégué.

Le directeur de l'agriculture ou son délégué.

Un inspecteur général de l'agriculture.

Le directeur du commerce et de l'industrie ou son délégué.

Le chef de la division du personnel et de la comptabilité au Ministère du commerce et de l'industrie ou son délégué.

Troost, membre de l'Académie des sciences.

Riche, membre de l'Académie de médecine.

Béhal, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Villiers, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Gayon, directeur de la station œnologique de Bordeaux.

Mathieu, directeur de la station œnologique de Beaune.

Rocques, chimiste-expert à Paris.

Gaden, membre de la Chambre de commerce de Bordeaux.

Charlon, secrétaire-trésorier de la Chambre de commerce de Beaune.

Méjannelle, membre de la Chambre de commerce de Nimes.

Calmettes, président de la Chambre de commerce de Narbonne.

Battle, président de la Chambre de commerce de Perpignan.

Droz, négociant en vins, président de la Chambre de commerce de Lons-le-Saunier.

Boutelleau, vice-président de la Chambre de commerce d'Angoulème.

Kester, négociant en vins, membre de la Chambre de commerce de Paris.

Turpin, négociant en vins à Rouen, président honoraire du Syndicat national du commerce en gros des vins, spiritueux et liqueurs.

Mandeix, négociant en vins au Hâvre, président du Syndicat national du commerce en gros des vins, spiritueux et liqueurs.

Cuvillier, négociant en vins à Paris, président de la Chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et du département de la Seine.

Dubosc, négociant en vins à Bordeaux, président du Comité international du commerce des vins, spiritueux et liqueurs.

Piguet, négociant en vins à Màcon, président de la Fédération du commerce d'exportation des vins, spiritueux et liqueurs, vice-président de la Chambre de commerce de Mâcon.

Havy, négociant en vins à Paris, trésorier du Syndicat national des vins, spiritueux et liqueurs.

Gaud, courtier-gourmet assermenté près le Tribunal de commerce de la Seine.

Lourdeaux, viticulteur à Try (Marne).

Krug, président du Syndicat du commerce des vins de Champagne, à Reims.

Pascal Combeau, négociant en eaux-de-vie à Cognac, secrétaire de la Fédération du commerce d'exportation des vins, spritueux et liqueurs de France.

Janneau, négociant en vins et eaux-de-vie à Condom, vice-président du Syndicat national du commerce en gros des vins, spiritueux et liqueurs, vice-président de la Chambre de commerce d'Auch.

Jean Cazelles, viticulteur, secrétaire général de la Société d'ampélographie et des viticulteurs de France.

Prosper Gervais, viticulteur, vice-président de la Société d'ampélographie et des viticulteurs de France.

Verneuil, viticulteur, président du Comice syndical agricole de l'arrondissement de Saintes.

Maldant, viticulteur, à Savigny-les-Beaune.

Secrétaire :

M. Drouets, sous-chef du bureau de la législation commerciale et industrielle au Ministère du commerce et de l'industrie.

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux d'annoncer que MM. Gouthière, de Reims, et Lingrand, de Paris, membres du Syndicat des chimistes, viennent d'être nommés *Chevaliers du Mérite agricole.* — Nous leur adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

INGÉNIEUR CHIMISTE disposant de 30.000 fr., 12 ans de pratique industrielle, s'intéresserait à affaire sérieuse déjà en marche : industrie chimique, céramique, ciment, engrais, vernis, mines, etc. — S'adresser à M. Ed. Berthet, à Francheville-le-Haut (Rhône).

CHIMISTE DIPLOMÉ de l'Université de Genève, ayant travaillé spécialement la chimie inorganique, cherche emploi dans l'industrie. — S'adresser à M. E. Bornand, 8, rue Tronchin, à Genève (Suisse).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

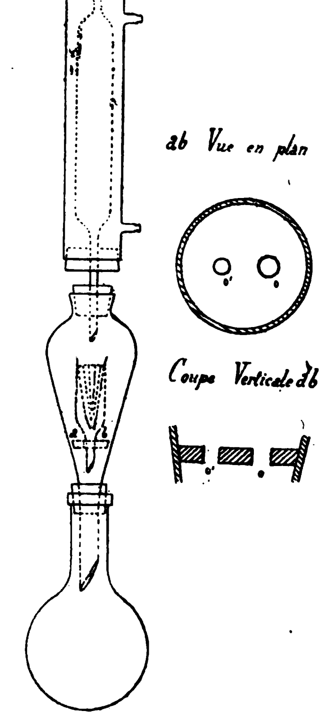
TRAVAUX ORIGINAUX

Extracteur de construction simple et facile,

Par M. A. Coppalle.

Cet appareil, représenté par la figure ci-dessous, se compose d'un ballon adapté à une allonge en verre, qui communique elle-même, par sa partie supérieure, avec un réfrigérant condenseur quelconque, par l'intermédiaire d'un tube de verre coupé en sifflet.

A l'intérieur de l'allonge, se place une petite plaque circulaire en verre ou en porcelaine *a b*, percée de deux ouvertures, comme l'indique le dessin agrandi à côté de la figure principale. Son épaisseur doit être de 4 à 5 millim., pour lui donner plus de stabilité dans l'allonge.



Cette plaque sert de support à un entonnoir en verre de forme peu évasée, pouvant recevoir un petit filtre en papier, ou à un tube à filtrer sur amiante ou sur coton de verre ; son ouverture libre permet le passage facile des vapeurs.

Cet appareil, outre la simplicité de sa construction, se recommande aussi par la facilité qu'il présente au point de vue du remplacement de chacune de ses parties.

De plus, le résidu de l'épuisement peut être pesé directement dans l'entonnoir ou dans le tube filtre préalablement taré. Pour faciliter l'enlèvement de l'entonnoir et sa pesée, on peut évaser très légèrement sa partie supérieure et y adapter un fil de platine formant anse.

Lorsque la distillation est bien réglée, la matière à épuiser est

constamment recouverte du dissolvant, et son épuisement est hâté par la chute régulière des gouttes qui retombent du condenseur.

Pour assurer, en toutes circonstances, l'immersion complète, dans le dissolvant, de la matière à épuiser, il suffit de terminer l'entonnoir par un tube en S, qui forme siphon lorsque le dissolvant a complètement recouvert le filtre et son contenu.

Ce système de siphon existe bien dans l'appareil Soxhlet, mais la construction de notre appareil présente moins de difficultés, attendu qu'elle se réduit à deux coudes.

Recherche de l'acide sulfocyanique dans la salive,

Par M. E. Pollacci.

Lorsqu'on ajoute du calomel à une solution de sulfocyanate de potassium, il se produit la réaction suivante :

$$Hg^2 Cl^2 + 2 KCAzS = Hg + Hg (CAzS)^2 + 2 KCl$$

Le mercure métallique formé se présente sous forme d'une poudre fine de couleur gris foncé. Cette réaction est très sensible et se prête très bien à la recherche de l'acide sulfocyanique. Voici comment j'opère pour caractériser ce corps dans la salive :

On place un peu de calomel pur dans le fond d'une petite capsule ; ou ajoute 10 à 12 gouttes de salive, et l'on triture le mélange avec l'extrémité d'une baguette de verre ; au bout de quelques minutes, on voit apparaître le précipité de mercure, et la réaction se poursuit jusqu'à ce que la totalité de l'acide sulfocyanique ait agi. Après avoir observé cette réaction, on peut vérifier, dans le liquide qui surnage le précipité, la présence de l'acide sulfocyanique ; pour cela, on ajoute à ce liquide une très petite quantité d'une solution diluée de chlorure ferrique, qui donne la coloration rouge-sang caractéristique du sulfocyanate ferrique.

J'ai recherché si le précipité gris foncé qui se forme lorsqu'on fait agir le calomel sur la salive ne pourrait pas être attribué à la formation de l'oxydule de mercure Hg^2O, due à la réaction légèrement alcaline de la salive ; j'ai constaté qu'il n'en était rien et que les sels alcalins de l'albumine n'attaquaient point le calomel. En effet, si l'on rend la salive acide, avant de l'additionner de calomel, on observe également la formation de mercure métallique.

D'autres liquides de l'organisme, qui présentent une réaction légèrement ou même fortement acide (tels que le suc gastrique, le suc musculaire, le liquide céphalo-rachidien, etc.), réduisent aussi le calomel.

Méthode de recherche des fluorures et autres antiseptiques dans les beurres,

Par M. A. Leys.

Ce procédé, établi dans le but de simplifier la recherche des fluorures et des autres antiseptiques dans les beurres, se recommande au chimiste qui doit conduire à la fois un certain nombre d'analyses.

Appliqué depuis un an au Laboratoire municipal de Paris, il a toujours donné complète satisfaction. Aussi n'hésitons-nous pas à en conseiller l'emploi à tous les laboratoires où le travail se fait en séries.

Les antiseptiques employés à la conservation des beurres sont généralement en solution dans l'eau qui forme partie intégrante de cette denrée. Leur recherche doit donc se faire sur l'eau de fusion.

D'une façon générale, on évapore cette eau ; on calcine le résidu, et les cendres qu'on obtient servent à la recherche de l'acide borique et des fluorures.

L'acide borique se reconnaît en arrosant les cendres d'acide sulfurique, puis d'alcool méthylique et en enflammant le mélange, qui doit donner la coloration verte caractéristique. Les fluorures se recherchent par la méthode longue et délicate au fluorure de silicium, mise au point et rendue pratique par M. Sanglé-Ferrière.

On conçoit aisément tout ce que cette dernière recherche a de fastidieux, lorsqu'elle s'adresse souvent, en pure perte, à un certain nombre d'échantillons.

Il fallait une première réaction, dont la rapidité permît le classement des beurres au point de vue de la présence ou de l'absence des fluorures. Les sels de calcium étaient indiqués dans l'espèce, les fluorures donnant, avec ces sels, un précipité blanc ou, quand ils sont en petite quantité, un trouble blanchâtre. Ce trouble constituant la réaction caractéristique, il est nécessaire, pour l'observer, d'opérer sur des liqueurs absolument transparentes.

Or, la clarification de l'eau de fusion des beurres constitue un problème complexe. Cette eau est trouble, laiteuse, légèrement acide ; elle tient en solution ou en suspension des produits divers : acides provenant de l'oxydation et de l'altération des corps gras ; substances azotées, résultant du dédoublement des matières albuminoïdes ; caséine précipitée par les acides et peu chargée

de sels de chaux ; caséum provenant de la coagulation diastasique du lait et chargé de phosphate calcaire.

Les produits les plus employés comme clarifiants ont été essayés sans résultat. Nous nous sommes appliqué à trouver un corps à fonction acide, qui ne pût cependant dissoudre le phosphate de chaux et qui fût capable, non seulement de coaguler les matières albuminoïdes, mais encore de fixer et de rendre insolubles les produits de leur altération. C'est en nous appuyant sur ces considérations que nous avons été conduit à essayer l'acide picrique.

Employé par divers auteurs pour précipiter l'albumine et la caséine, il est toujours additionné d'acide citrique ou d'acide acétique. Nous verrons plus loin qu'il faut éviter la présence de pareils acides. C'est ce que nous permet la méthode que nous allons décrire.

Nous nous servons d'une solution aqueuse bouillante d'acide picrique à 2 p. 100. Une pareille solution, qui, à cette température, est loin d'être saturée, le serait à la température ordinaire. En effet, abandonnée au refroidissement, elle laisse cristalliser une partie de son acide.

Nous additionnons l'eau de fusion d'un beurre de cette solution bouillante, en quantité telle que le volume total résultant du mélange soit toujours moindre que le double du volume de solution picrique ajoutée. Ce liquide bouillant agit puissamment sur les matières albuminoïdes renfermées dans le beurre. Il y a coagulation, et, par le refroidissement, le petit excès d'acide picrique qui cristallise contribue, par un effet mécanique, à produire l'éclaircissement de la liqueur.

On évite, par ce moyen, de solubiliser le phosphate de chaux que renferment souvent les beurres chargés de caséine. Une telle solubilisation, en cas de présence de fluorure, serait cause d'une précipitation de fluorure de calcium, au sein du liquide. Filtré, il ne donnerait plus la réaction caractéristique, et l'on serait amené à considérer comme non falsifié un beurre contenant du fluorure.

Voici la façon de procéder : on met fondre, au bain-marie, 150 à 200 gr. de beurre, dans une capsule de porcelaine ; après un séjour de 3 ou 4 heures, la matière grasse, fondue, s'est suffisamment éclaircie ; on en décante la majeure partie ; il reste dans la capsule l'eau de fusion chargée de caséine et recouverte de l'excès de matière grasse ; sans se préoccuper de celle-ci et pendant que la capsule est encore chaude, on y verse 30 à 35 cc. de solution bouillante d'acide picrique à 2 p. 100, et l'on abandonne au refroidissement.

Le lendemain on perce le gâteau de matière grasse. et on laisse s'écouler sur un filtre une portion du liquide sous-jacent ; le filtratum, d'une limpidité absolue, est coloré en jaune, ce qui ne constitue pas un obstacle pour observer la formation d'un précipité.

Le liquide est prêt pour la recherche des fluorures. Il suffit d'y verser quelques gouttes d'une solution d'un sel de calcium et de chauffer. En cas de présence, on oblient quelquefois à froid, le plus souvent à l'ébullition, un précipité qui rend la liqueur opaque. On complète alors la recherche des fluorures en faisant sur les cendres du beurre la réaction au fluorure de silicium.

La recherche des fluoborates et des fluosilicates alcalins s'exécute de la même façon. Il importe cependant de faire des restrictions pour les beurres chargés de caséine et par conséquent riches en phosphate calcaire.

Le soin que nous avons mis d'éviter, dans la solution d'acide picrique, la présence d'un acide pouvant dissoudre le phosphate de chaux n'empêche pas le fluor des fluoborates et surtout des fluosilicates de se dissimuler aux investigations en présence du phosphate de la caséine. En effet, si l'on fait tomber, dans une solution bouillante de fluosilicate alcalin, un peu de phosphate de chaux précipité, cette poudre fixe tout le fluor de la liqueur, et c'est en vain qu'on rechercherait, dans le liquide filtré, la présence du fluorure au moyen d'un sel de chaux ; on n'obtient plus trace de précipité. A froid, la même action se produit, bien qu'avec plus de lenteur.

Un fluoborate donne une réaction du même genre, mais elle est incomplète, et l'on arrive encore à mettre en évidence une partie du fluorure.

Nous avons constaté que, pour un beurre chargé de caséine et additionné d'un de ces sels, le même phénomène se produisait lors du traitement que nous venons d'indiquer.

Cette présence de la caséine rend déjà de tels beurres suspects. Il convient, dans ce cas, de faire directement, sur les cendres, la recherche du fluor au moyen de la réaction au fluorure de silicium.

Le choix du sel de calcium destiné à la recherche du fluorure n'est pas indifférent. On peut employer une solution saturée de chlorure de calcium ; cependant l'emploi de ce sel présente des inconvénients. Outre la présence fortuite de sulfate dans l'eau de fusion, certains produits d'altération de la caséine en solution dans le filtratum donnent également des précipités avec le chlorure de calcium, précipités qui paraissent peu solubles dans les acides organiques.

Pour ces raisons, nous avons adopté un réactif spécial : on dissout 10 gr. d'acide citrique dans une certaine quantité d'eau, et, lorsque celle-ci est en pleine ébullition, on y fait tomber du phosphate de chaux précipité, jusqu'à ce qu'il en reste un excès non dissous ; on jette sur un filtre, et l'on complète 100 cc.

Pour faire la recherche, on met, dans un tube à essai, 10 cc. du liquide jaune et limpide obtenu précédemment dans le traitement du beurre; on y fait tomber 1 cc. du réactif au citrophosphate de chaux, et l'on chauffe; on obtient ainsi les mêmes résultats qu'avec le chlorure de calcium, et l'on évite les précipités dus soit à des traces de sulfate, soit aux produits de décomposition déjà signalés.

Pour conserver la liqueur au citrophosphate de chaux, il est bon de l'additionner de quelques gouttes de formol ; néanmoins, il faut éviter d'en préparer à la fois une trop grande quantité ; plus ou moins vite, suivant la température ambiante, mais généralement au bout de 15 jours à trois semaines, il commence à se déposer au fond du vase un précipité caverneux et très dur, formé d'un citrate de chaux spécial.

Dans le tube qui contient le liquide ayant servi à la recherche précédente, on peut également découvrir la présence d'un conservateur à fonction phénolique ; il suffit d'y faire tomber une goutte d'un sel ferrique ; l'acide picrique ne donne aucune coloration, et une teinte brune serait l'indice de la présence d'un conservateur de cette catégorie.

Quant à l'acide borique, sa recherche se fait sur l'excès du liquide non filtré obtenu en perçant le gâteau de matière grasse, excès qui restait sans emploi ; on l'introduit dans une capsule de porcelaine, et on le porte au bain de sable ; l'eau commence par s'évaporer ; cette évaporation est suivie d'une sublimation de la majeure partie de l'acide picrique. On peut alors introduire sans danger la capsule au moufle modérément chauffé, dont on élève ensuite progressivement la température. Les cendres se font rapidement, et la recherche de l'acide borique s'opère sans difficulté.

Si la présence du fluorure a été signalée précédemment, c'est également sur ces cendres que se fera l'essai confirmatif. On provoquera le départ du fluor à l'état de fluorure de silicium, gaz qui, dans son contact avec l'eau, donne de la silice gélatineuse. La méthode (1) qu'on suit dans ce dernier cas permet tout à la fois la recherche de l'acide borique et celle des fluorures.

(1) *Analyse des matières alimentaires*, par MM. Ch. Girard et A. Dupré, 1894, page 160.

Dosage des chlorates, bromates et iodates,

Par M. L. Débourdeaux.

Le dosage des acides chlorique, bromique et iodique se fait actuellement en déterminant la proportion des corps halogènes que ces composés renferment, après avoir transformé par calcination leurs sels alcalins ou argentiques en chlorure, bromure et iodure.

Ce dosage peut être effectué par une méthode volumétrique d'une très grande précision, analogue à celle utilisée pour le dosage des nitrates (1) et fondée sur les faits suivants :

1° L'acide oxalique n'est pas détruit à l'ébullition par une solution renfermant moins de 20 cc. de SO^4H^2 p. 100 ;

2° L'acide oxalique d'une liqueur renfermant 12 cc. de SO^4H^2 p. 100 cc. est détruit :

Par l'acide chlorique, avec formation d'acide hypochloreux, suivant l'équation :

$$ClO^3H + 2C^2O^4H^2{,}2H^2O = 4CO^2 + 6H^2O + ClOH$$

Par les acides bromique et iodique, avec mise en liberté de brome ou d'iode, suivant les équations :

$$2BrO^3H + 5C^2O^4H^2{,}2H^2O = 10CO^2 + 16H^2O + Br^2$$
$$2IO^3H + 5C^2O^4H^2{,}2H^2O = 10CO^2 + 16H^2O + I^2$$

Mais, en l'absence d'un agent intermédiaire d'oxydation, ces réactions ne sont pas quantitatives ;

3° L'acide oxalique d'une solution renfermant à la fois, pour 100 cc., 5 gr. de sulfate de manganèse et 12 cc. de SO^4H^2 concentré, est détruit d'une manière régulière par les acides chlorique et bromique, avec formation d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, suivant les équations :

$$ClO^3H + 3C^2O^4H^2{,}2H^2O = 6CO^2 + 9H^2O + HCl$$
$$BrO^3H + 3C^2O^4H^2{,}2H^2O = 6CO^2 + 9H^2O + HBr$$

L'acide iodique réagit comme auparavant, avec mise en liberté d'iode, mais on obtient un rendement théorique suivant l'équation :

$$2IO^3H + 5C^2O^4H^2{,}2H^2O = 10CO^2 + 16H^2O + I^2$$

4° Comme dans le dosage des nitrates par l'acide oxalique en présence du manganèse, trois facteurs interviennent dans ces dosages : l'élévation lente de la température, la proportion de SO^4H^2 et celle de sulfate de manganèse.

On devra donc opérer comme il a été indiqué pour le dosage

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, pp. 3 et 55.

de l'azote nitrique par l'acide oxalique en présence du manganèse, en tenant compte des précautions prescrites. De plus. pour éviter l'action du permanganate de potasse sur les halogènes, il faut opérer le dosage de l'acide oxalique en présence de leurs précipités argentiques, obtenus par addition d'azotate d'argent en excès.

Le dosage de l'iodate d'argent est erroné, car il se forme en partie de l'iodure d'argent, sans que l'iode soit mis en liberté, mais cette dernière réaction n'est pas théorique. Aussi, doit-on éliminer l'argent avant de faire le dosage.

Remarque. — Ces trois dosages, qui sont d'une très grande exactitude, doivent pouvoir servir au dosage rigoureux des hypochlorites, des hypobromites et des hypoïodites ; il suffirait, après addition de quelques gouttes d'une solution de soude caustique, de porter à l'ébullition pour obtenir la transformation en chlorate, bromate et iodate ; après addition de phénol-phtaléine, on neutraliserait par l'acide sulfurique, puis on ajouterait 50 cc. de la liqueur de dosage de l'azote nitrique, et l'on maintiendrait la teneur constante en sulfate de manganèse et en acide sulfurique. en ajoutant à la liqueur à analyser un volume égal d'une solution renfermant 100 gr. de sulfate de manganèse et 240 cc. d'acide sulfurique concentré par litre ; enfin, on terminerait comme plus haut.

Les picrates et les perchlorates sont sans action sur l'acide oxalique contenu dans la liqueur de dosage de l'azote nitrique. Il est probable que les perbromates doivent être sans action comme les perchlorates. Enfin, le periodate de potasse réagit sur l'acide oxalique, avec mise en liberté d'iode, probablement suivant l'équation :

$$2IO^4H + 7C^2O^4H^2,2H^2O = 14CO^2 + 22H^2O + I^2$$

Mais, n'ayant pas de periodate de potasse chimiquement pur, je n'ai pu le vérifier.

Sur la présence normale de l'acide salicylique dans un certain nombre de plantes de la famille des Violariées et dans le souci, les cerises et merises,

Par M. A. Desmoulière.

Dans un travail précédent (1), nous avons incidemment signalé un travail de M. K. Mandelin (2) au sujet de la présence de

(1) *De la présence normale de l'acide salicylique dans diverses substances alimentaires d'origine végétale.* A. Desmoulière. *Thèse, Paris,* 1902.
(2) *Pharmaceutical Journal,* 28 janvier 1882.

l'acide salicylique dans nombre de plantes de la famille des Violariées. Cette constatation a été faite par l'auteur de la manière suivante : les plantes, grossièrement pulvérisées, ont été lessivées par l'alcool. L'alcool, évaporé, a été repris par l'eau chaude, et la liqueur refroidie a été agitée avec de l'éther. L'évaporation de l'éther a abandonné de l'acide salicylique, dont la proportion a été évaluée par titrage acidimétrique et par titrage colorimétrique. L'auteur a trouvé ainsi de 0,083 à 0,144 p. 100 d'acide salicylique dans les *Viola syrtica, tricolor arvensis* et des traces seulement dans les *Viola odorata. sylvatica, palustris, canina, uliginosa, arenaria, mirabilis, uniflora, floribunda, pinnatifolia*. La variété cultivée du *Viola tricolor* contiendrait moins d'acide salicylique que la plante sauvage.

En suivant le mode opératoire précédemment indiqué, et en opérant, comme M. Mandelin, sur les plantes desséchées, nous avons pu vérifier la présence de l'acide salicylique libre dans les plantes susnommées.

Afin de compléter ce travail, nous avons cherché à quel état primitif existe l'acide salicylique dans ces plantes. Nos recherches, dans ce sens, ont porté principalement sur la pensée sauvage *(Viola tricolor arvensis)*, au sujet de laquelle nous avons constaté les faits suivants : si l'on écrase avec précaution, entre les doigts, une portion quelconque de la plante fraîche, on perçoit très nettement, au bout de quelques instants, une odeur caractéristique de salicylate de méthyle. Le salicylate de méthyle a pu, d'ailleurs, y être mis en évidence de la façon suivante : la plante fraîche, incisée et écrasée dans un mortier, a été mise dans un ballon avec de l'eau distillée ; un courant de vapeur d'eau, venant barbotter dans le fond du ballon, venait se condenser dans un réfrigérant de Liebig ; le distillatum a été soigneusement recueilli ; nous avons alors agité, dans une boule à décantation, ce distillatum avec de l'éther; l'éther a été décanté et abandonné à l'évaporation, à la température ordinaire; nous avons obtenu un résidu légèrement jaunâtre, constitué par quelques gouttelettes, d'apparence huileuse, possédant une forte odeur de salicylate de méthyle ; additionné de perchlorure de fer très étendu, ce résidu se colorait en violet intense, et la coloration disparaissait complètement par agitation avec du chloroforme, de l'éther ou de la benzine (1). De plus, en saponifiant par

(1) Voir *Interprétation de l'action du perchlorure de fer sur l'acide salicylique, le salicylate de méthyle, l'hydrure de salicyle et quelques autres composés phénoliques*, par A. Desmoulière (*Annales de chimie analytique, 1903*, p. 85).

la soude une partie du distillatum, acidulant ensuite nettement par l'acide sulfurique, nous avons pu, après agitation avec de l'éther et évaporation de l'éther, recueillir des cristaux d'acide salicylique, sur lesquels nous avons vérifié les diverses réactions connues de l'acide salicylique.

Enfin, en suivant un mode opératoire analogue à celui que nous avons autrefois indiqué (1), il nous a été possible de mettre en évidence la présence de l'alcool méthylique, après saponification du salicylate extrait de la pensée sauvage. Toutes ces données permettent de conclure à la présence du salicylate de méthyle dans la pensée sauvage fraîche.

L'odeur caractéristique du salicylate de méthyle trouvé ne se manifestant qu'après écrasement de la plante, nous avons pensé qu'il devait fort probablement exister dans cette plante un glucoside dont le dédoublement, en présence de l'eau et d'un ferment, donnait du salicylate de méthyle, le ferment et le glucoside se trouvant, dans le végétal, localisés dans des cellules différentes.

Des faits analogues, observés sur d'autres plantes, et en particulier sur le *Monotropa hypopytis*, avaient, d'ailleurs, permis à M. Bourquelot d'arriver à des conclusions semblables (2).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait un certain nombre d'expériences, en nous conformant aux indications données par M. Bourquelot, dans son travail sur le *Monotropa*. Une certaine quantité de pensée sauvage fraîche a été projetée dans l'alcool à 95 degrés bouillant, pour détruire le ferment; après ébullition d'une demi-heure environ et refroidissement, la liqueur alcoolique a été séparée de la plante écrasée, puis distillée en présence du carbonate de chaux ; le résidu a été repris par l'alcool, et la solution obtenue a été précipitée par l'acétate neutre de plomb; après filtration, nous avons chassé l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; nous avons fait passer un vif courant d'air dans la liqueur concentrée ; nous avons repris par l'alcool bouillant; nous avons laissé refroidir et nous avons précipité par l'éther. Bien qu'ayant répété plusieurs fois cette opération, il nous a été impossible d'arriver à obtenir le glucoside cristallisé, mais nous avons pu, ainsi que M. Bourquelot l'avait signalé pour le *Monotropa*, en caractériser la présence de la manière suivante:

1° Le précipité formé par l'éther a été repris par l'eau, et la

(1) A. Desmoulière, *loc. cit.*, p. 37.

(2) Bourquelot. Sur la présence, dans le *Monotropa hypopytis*, d'un glucoside de l'éther méthylsalicylique et sur le ferment hydrolysant de ce glucoside. *Journ. de pharm. et de chim.*, 1896, p. 577.

solution, soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, a permis de constater la mise en liberté d'éther méthylsalicylique, qui a été caractérisé comme nous l'avons dit précédemment ;

2° La pensée sauvage fraîche a été triturée avec du sable lavé ; le produit, délayé dans l'alcool à 90 degrés, a été filtré après une demi-heure de contact et lavé à l'alcool, puis à l'éther, et séché à la température ordinaire ; nous avons ainsi obtenu une poudre devant contenir le ferment dédoublant du glucoside, et, en effet, une pincée de cette poudre, ajoutée à la solution aqueuse du produit précipité par l'éther, a permis de constater, par l'odeur et par les réactions caractéristiques, la mise en liberté de l'éther méthylsalicylique.

Tous ces faits montrent que, selon toutes probabilités, il existe, dans la pensée sauvage fraîche, un glucoside analogue à la gaulthérine, et un ferment dédoublant analogue à celui désigné par M. Bourquelot sous le nom de *gaulthérase*.

Enfin, la même conclusion doit être applicable aux autres plantes de la famille des Violariées, citées au début de ce travail. Nous n'avons pu le vérifier que pour la pensée cultivée, car les *Viola odorata*, *sylvatica*, etc. ne renferment que des traces d'acide salicylique.

Nous terminerons en exposant rapidement le résultat des recherches faites sur le *Calendula officinalis*, ainsi que sur les cerises et les merises, dans lesquelles nous avons trouvé et caractérisé nettement une faible proportion d'acide salicylique (1).

Les dosages ont été effectués par le procédé suivant, qui met à l'abri des causes d'erreurs dues en particulier au tannin : la plante, écrasée et délayée dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est placée dans un ballon chauffé doucement ; ce ballon est en communication, d'une part, avec un vif courant de vapeur d'eau venant barbotter dans le liquide, d'autre part, avec un réfrigérant de Liebig ; en poussant suffisamment la distillation, on arrive à faire passer dans le distillatum la totalité de l'acide salicylique contenu dans la plante ; la liqueur distillée est reçue dans une solution diluée de soude ; cette liqueur est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est repris par une petite quantité d'eau distillée ; la solution, acidulée par l'acide sulfurique, est agitée dans une boule à décantation avec un volume déterminé de benzine ; la benzine s'emparant de l'acide salicylique, le dosage est fait en agitant la benzine avec un volume déterminé de solution étendue de perchlorure de fer et en comparant au

(1) Pour les réactions utilisées, voir A. Desmoulière, *loc. cit.*, p. 33.

colorimètre la coloration obtenue avec des colorations types, obtenues, dans les mêmes conditions, avec des quantités connues d'acide salicylique.

Les résultats fournis ont été les suivants :

Calendula officinalis : acide salicylique par kilogramme de plantes fraîches	0 mgr. 430
Cerises anglaises, acide salicylique par kilogr. de fruits	0 mgr. 150
Cerises bigarreaux	0 mgr. 200
Cerises aigres	0 mgr. 150
Cerises noires dites de Bourgogne	0 mgr. 100
Merises	0 mgr. 210

La présence normale de l'acide salicylique dans les plantes de la famille des Violariées et dans le souci ne présente qu'un intérêt scientifique ; au contraire, pour les cerises et les merises, qui entrent dans la préparation de sirops communément vendus dans le commerce, il y a là un fait assez important au point de vue de la recherche des falsifications.

Sur la recherche de l'albumine dans les urines,

Par Em. Dufau.

Dans une note précédente (1), nous avons montré l'intérêt qu'il y aurait à séparer des urines les albuminoïdes précipitables à froid par l'acide acétique, de manière à éviter les erreurs auxquelles expose leur présence.

A en croire certains auteurs, rien ne serait plus simple, et l'urine, additionnée d'acide acétique, puis filtrée, se trouverait dépouillée de la *mucine* qu'elle contient.

En réalité, la difficulté est plus grande, car, d'une part, la filtration au papier est absolument insuffisante ; d'autre part, une filtration plus sérieuse présente des inconvénients qui méritent d'être rappelés.

On arrive bien à retenir ces albuminoïdes en filtrant l'urine à travers une couche de poudre inerte : poudre de talc, sable fin, charbon pulvérisé, sans même qu'il soit nécessaire de les précipiter préalablement par l'acide acétique ; malheureusement, on fixe en même temps de la sérum-globuline et même de la sérum-albumine, ainsi que M. Boymond l'a déjà signalé (2). Les bougies poreuses ne donnent pas de meilleurs résultats : de plus, on sait quelles modifications profondes elles font subir aux albuminoïdes qui les traversent.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 131.
(2) Voir *Répertoire de pharmacie*, 1889, p. 434.

Nous n'avons pas été plus heureux dans nos essais de précipitation par les sels métalliques neutres employés habituellement à la séparation des divers albuminoïdes ; d'ailleurs, l'action spécifique de ces sels est modifiée par la réaction acide des urines.

On restait donc exposé aux causes d'erreur que nous avons signalées, surtout lorsque, pour mieux percevoir l'action des réactifs mis en usage, on procède par superposition des liqueurs en se basant sur la formation d'un trouble annulaire au plan de contact du réactif et de l'urine.

Il y a cependant une réaction qui échappe aux critiques que nous avons formulées ; c'est l'épreuve de Heller. Cette réaction précipite bien aussi diverses substances albuminoïdes, mais les précipités formés se trouvent différenciés par leur aspect et surtout par la place qu'ils occupent par rapport au plan de séparation de l'urine et de l'acide ; on sait que l'albumine est ainsi caractérisée par la formation d'un disque plus ou moins opaque, bien limité à ses deux surfaces et situé juste au plan de contact des deux liquides.

Malgré l'excellence de ce procédé, dont la sensibilité atteint 1/40.000 (Almen), il est cependant indispensable, pour avoir toute certitude, d'en confirmer les indications à l'aide d'une deuxième réaction.

Aucune des autres méthodes employées jusqu'ici ne nous paraissant satisfaisante, pour les raisons que nous avons données précédemment, nous avons cherché à modifier les conditions dans lesquelles on emploie l'action de la chaleur, de manière à mieux utiliser l'épreuve de l'ébullition.

Cette épreuve est la réaction classique par excellence, et il faut reconnaître que les critiques dont elle a été l'objet s'adressent surtout aux acides employés concurremment ; ceux-ci, en effet, peuvent tantôt empêcher la coagulation de l'albumine, la redissoudre même parfois lorsqu'elle est déjà coagulée (1), tantôt provoquer la précipitation d'albuminoïdes qui, sans leur intervention, seraient restés en solution. Or, on sait que cette addition d'acide, si elle est indispensable pour les urines alcalines, neutres, amphotères, n'a d'autre but, dans les urines acides, que d'éviter le précipité (2) résultant de la dissociation des phosphates terreux sous l'action de la chaleur.

(1) Albumine acéto-soluble de Patein ; action dissolvante des acides minéraux (Beale, Bence-Jones).

(2) Certains auteurs attribuent à l'acide carbonique un rôle plus ou moins important dans la production de ce phénomène : c'est ainsi que le

Il était donc intéressant de chercher un moyen plus avantageux d'éviter cette précipitation ; pour cela, nous nous sommes adressé aux citrates alcalins, dont l'action dissolvante sur les phosphates est bien connue, et après nous être rendu compte que ces sels ne précipitent aucun des éléments de l'urine normale acide ; nous avons fait usage de la solution suivante, qui nous a donné toute satisfaction :

Citrate de sodium.....	250 gr.
Alcool à 90°..........	50 gr.
Eau distillée........ .	q. s. pour 1.000 cc.

On s'assure de la réaction acide de l'urine examinée ; on l'additionne ensuite de 1/10 de solution de citrate, puis on lui fait subir l'action de la chaleur dans les conditions habituelles.

La précipitation des phosphates terreux n'est plus à craindre dans ces conditions ; aussi, le moindre louche ou le moindre précipité formé pourra-t-il être considéré comme de l'albumine coagulée sous la seule action de la chaleur ; d'ailleurs, l'exactitude de cette interprétation se trouvera toujours confirmée par les indications fournies par l'épreuve de Heller.

La concordance de ces deux réactions, caractéristiques des albumines du sérum, permet alors de répondre d'une manière précise sur la présence ou l'absence d'albumine dans les urines.

Analyse commerciale du caoutchouc manufacturé,

Par M. Pontio,

Chargé des recherches et du contrôle chimiques au Sous-Secrétariat d'Etat des Postes et Télégraphes.

Suite et fin (1)

Dosage du soufre sous ses différents états, dans les caoutchoucs manufacturés.

1° *Dosage du soufre libre.* — 2 gr. de matière sont placés dans un filtre Droveroff de 9 cm., qu'on suspend dans le ballon d'un appareil Montpelllier (2).

précipité serait formé de carbonates et phosphates terreux, maintenus primitivement en solution par l'acide carbonique libre, la précipitation n'étant due qu'au départ de ce dernier sous l'action de la chaleur. Il est bien probable que ce rôle est nul ou à peu près, car, d'une part, la liqueur baignant le précipité formé est toujours acide ; d'autre part, on ne réussit jamais à produire cette précipitation en chassant l'acide carbonique à froid sous l'action du vide.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 46, 97 et 133.

(2) Fontaine, constructeur à Paris.

Le produit est mis à digérer, pendant six heures consécutives, dans 250 cc. d'alcool absolu bouillant, puis lavé à l'alcool chaud. Les liquides réunis sont évaporés à siccité au bain-marie, après addition de 20 cc. de lessive de soude concentrée et ébullition de quelques minutes. Le résidu est repris ensuite par AzO^3H étendu de moitié d'eau, et la liqueur est portée à l'ébullition pendant un quart d'heure environ et évaporée à siccité. On reprend à nouveau par l'eau bouillante acidulée par HCl ; on porte à l'ébullition, et le liquide filtré est additionné à chaud d'une solution de chlorure de baryum en excès.

On laisse déposer, et, à une chaleur douce, on filtre le sulfate de baryte, qui est lavé, séché et calciné. Le produit, multiplié par 0,137, donne la quantité de soufre par 2 gr. de matière.

2° *Dosage du soufre combiné aux factices.* — L'échantillon, débarrassé de son soufre libre par l'alcool, est épuisé ensuite par la soude alcoolique (6 p. 100 de NaOH, alcool à 95 p. 100) pendant six heures. Après lavage à l'eau bouillante et à l'alcool chaud, les liquides réunis sont évaporés à siccité au bain-marie et repris par AzO^3H étendu ; on continue ensuite comme précédemment.

3° *Dosage du soufre des matières minérales.* — Pour doser le soufre combiné aux matières minérales, on peut employer l'échantillon qui a servi au dosage du soufre libre et du soufre combiné aux factices ou prélever un nouvel échantillon de 1 gr.

La matière est mise à digérer dans le mélange pétrole-benzine (exempt de soufre), en se servant du même dispositif que celui employé aux précédents dosages. Au bout de six à huit heures, c'est-à-dire lorsque toute la gomme paraît être dissoute, on enlève le filtre ; on le lave à l'éther de pétrole ou au chloroforme ; on sèche ; puis le résidu minéral est détaché du filtre, et celui-ci est calciné à part ; on réunit les cendres du filtre au résidu, qu'on décompose ensuite à la fusion avec 5 parties d'un mélange de carbonate de soude et de potasse (parties égales) dans un creuset de porcelaine ou de platine ; on dissout par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité ; on reprend par l'eau bouillante acidulée par HCl ; on filtre ; on lave, et, dans la liqueur filtrée chaude, on verse un excès de chlorure de baryum en solution saturée ; on laisse déposer ; on filtre le sulfate de baryte formé ; on le lave à l'eau chaude et on le calcine.

4° *Dosage du soufre total.* — On pèse 1 gr. de caoutchouc finement divisé ; on l'introduit dans un creuset de porcelaine de forme haute, muni de son couvercle, avec un mélange à parties égales

de bioxyde de manganèse chimiquement pur et de carbonate de soude, en quantité telle que ce mélange garnisse les deux tiers du creuset. On a eu soin auparavant de faire un lit d'un centimètre de hauteur environ avec le mélange de bioxyde et de carbonate, de placer la matière au milieu et de couvrir le tout avec le mélange oxydant.

On porte ensuite au moufle pendant une heure et demie au rouge vif; après refroidissement, le creuset est placé dans une capsule de porcelaine d'un litre environ, contenant une quantité d'acide chlorhydrique étendu suffisante pour baigner la moitié du creuset; on couvre avec un entonnoir, et l'on chauffe modérément; lorsque l'attaque est terminée, on évapore à siccité; on reprend par l'eau bouillante acidulée par HCl; on filtre, s'il y a un résidu, et, dans la liqueur filtrée chaude, on verse un excès de chlorure de baryum. Après dépôt, le sulfate de baryte est filtré, lavé, calciné et pesé.

5° *Dosage du soufre de vulcanisation.* — En retranchant du soufre total la quantité de soufre libre, de soufre combiné aux factices, de soufre combiné aux matières minérales, on a le soufre de vulcanisation, c'est-à-dire combiné à la gomme.

Observations générales.

a) *Echantillonnage.* — Le prélèvement des échantillons a une importance capitale. On doit partir de morceaux de dimensions aussi grandes que possible et découper des lanières dans les deux sens, longueur et largeur. Ces lanières sont réduites en tout petits cubes, sur lesquels on prend l'échantillon moyen.

b) *Dosage de l'eau.* — Le dosage de l'eau d'interposition se fait à la température de 115-120 degrés, pendant deux heures, dans une étuve à air chaud ou de préférence à acide carbonique.

c) *Recherche de la paraffine.* — Parmi les éléments du groupe de l'alcool, il peut être intéressant, quelquefois, de rechercher la paraffine. Cette recherche se fait facilement en évaporant le liquide alcoolique, en brûlant le résidu par SO^4H^2 concentré, qui laisse la paraffine non attaquée.

d) *Dosage de la gomme.* — Le dosage de la gomme par pesée peut se faire en évaporant à consistance sirupeuse, sous pression réduite, le dissolvant de la gomme, débarrassée au préalable des éléments du groupe de l'alcool, de l'acétone et de la soude alcoolique, en précipitant ensuite par l'acétone à chaud, laissant déposer, décantant et reprenant par l'alcool absolu. On fait bouillir pendant quelque temps à nouveau; on décante ; on évapore au

bain-marie ; on dessèche ensuite à 115 degrés à l'étuve à acide carbonique.

Le résultat obtenu est un peu faible, par suite d'une légère solubilité de la gomme dans l'acétone et dans l'alcool absolu.

Conclusions.

L'ensemble des diverses opérations que je viens de décrire représente le minimum d'éléments indispensables à connaître pour pouvoir apprécier un produit commercial. Je me suis efforcé de rendre ce travail aussi simple, mais aussi exact que possible. J'ai pu rassembler une série d'échantillons de composition différente et connue, grâce à l'obligeant concours de fabricants qui ont bien voulu m'aider à participer au progrès d'une industrie qui sort de l'empirisme pour devenir scientifique.

Cette étude est loin d'être complète ; les matériaux qui lui ont servi de base sont encore bien insuffisants. Aussi, ai-je essayé seulement de démêler quelques fils de cet écheveau que représente la chimie du caoutchouc, en m'efforçant de donner à l'analyse une forme concise, d'une exécution facile et relativement rapide, lorsqu'on se trouve en présence d'une série d'échantillons.

J'aurais voulu pouvoir indiquer la quantité d'éléments de chaque groupe qui peut être tolérée dans un mélange ; malheureusement, la composition d'un produit variant suivant l'usage auquel il est destiné, il m'est impossible de déterminer ces limites et d'établir en quelque sorte une règle générale, qui ne pourrait s'appliquer qu'à un caoutchouc marchand vulcanisé, répondant à des besoins particuliers. La première couche d'un câble électrique, par exemple, en contact direct avec le fil de cuivre, devra être en gomme pure, exempte de soufre. La 2e et la 3e couche devront être exemptes de factices, dont l'influence sur la durée des produits est nuisible. Quant à la proportion d'adjuvants minéraux, elle ne pourra dépasser 50 p. 100, sans qu'elle soit également préjudiciable à la conservation de l'article manufacturé (Seligmann-Lui).

Je ne m'étendrai pas plus longuement sur ces considérations techniques, qui n'entrent pas dans le cadre de cette étude. Je renverrai donc les personnes qui s'y intéressent aux ouvrages spéciaux.

En terminant, je tiens à remercier tous ceux qui, directement ou indirectement, ont bien voulu me faciliter ma tâche, et je me considérerai comme satisfait si ce travail peut rendre quelques services aux chimistes et industriels.

A propos de la note de M. Pozzi-Escot sur le dosage de l'alcool.

Sous ce titre, M. Nicloux nous adresse une réponse à l'article que M. Pozzi-Escot a publié dans le numéro d'avril de ce Recueil. Cette réponse nous étant parvenue trop tard pour paraître dans le présent numéro, nous l'insérerons dans celui de juin.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage iodométrique du fer à l'état ferrique. — MM. R. NAMIAS et L. CARCANO (*Moniteur scientifique* d'avril 1904, p. 254). — Cette méthode, basée sur la réaction suivante :

$$Fe^2Cl^6 + 2KI = 2FeCl^2 + I^2 + 2KCl$$

a été étudiée par Mohr et Braun. MM. Namias et Carcano ont constaté qu'elle ne donne pas toujours des résultats exacts, parce qu'il se produit facilement la réaction inverse :

$$2FeCl^2 + 2HCl + I^2 = Fe^2Cl^6 + 2HI$$

Il est donc évident que, si l'on peut éliminer l'iode produit par la première réaction, le procédé sera exact; les auteurs ont essayé divers procédés pour réaliser l'élimination de l'iode; celui qui leur a donné les meilleurs résultats pratiques consiste dans l'emploi du chloroforme comme dissolvant de l'iode libre.

Voici comment ils recommandent d'opérer : la solution contenant le sel de fer oxydé par AzO^3H est évaporée à siccité avec un exès d'HCl ; on dissout le résidu dans la plus petite quantité possible d'HCl; on étend le liquide avec de l'eau, de manière que la solution renferme de 1 à 2 p. 100 de fer ; on neutralise presque complètement la solution avec le carbonate de soude, puis on ajoute HCl concentré, de manière que le liquide renferme de 5 à 10 p. 100 d'HCl, et l'on ajoute de l'iodure de potassium et 5 à 10 cc. de chloroforme pur; on laisse reposer pendant 12 heures, en agitant plusieurs fois le matras fermé ; enfin, on dose l'iode mis en liberté avec une solution titrée d'hyposulfite de soude, en présence de l'empois d'amidon.

Il est nécessaire de faire un essai à part, en employant les mêmes proportions d'HCl, d'iodure et de chloroforme. La quantité d'iode mise en liberté dans cet essai à blanc est retranchée de celle trouvée dans l'essai précédent.

Dosage du perchlorate de soude dans les nitrates commerciaux. — M A. LEMAITRE (*Moniteur scientifique* d'avril 1904, p. 253). — Dans l'analyse commerciale du nitrate

de soude, il est d'usage de doser l'eau, le résidu insoluble, le sulfate et le chlorure de sodium et de déterminer le nitrate par différence. Or les nitrates du Chili contiennent parfois une proportion très notable de perchlorate de soude, dont la présence fausse les résultats de l'analyse effectuée par le procédé ci-dessus. De plus, le perchlorate de soude est un élément nuisible pour les principaux emplois agricoles du nitrate.

L'auteur indique un procédé de dosage du perchlorate basé sur l'action du sulfite de soude :

$$CLO^4Na + 4SO^3Na^2 = 4SO^4Na^2 + NaCl$$

Pour l'analyse d'un nitrate contenant moins de 4 p. 100 de perchlorate, on emploie 5 gr. de nitrate et 3 gr. de sulfite de soude pur et sec ; on mélange les deux sels à l'état sec et pulvérulent ; on introduit le mélange dans un creuset de platine ; on chauffe jusqu'à fusion tranquille ; on laisse refroidir et l'on reprend par l'eau ; on porte la solution à l'ébullition, et l'on y verse 200 cc. d'une solution bouillante de nitrate de baryum à 4 p. 100 ; on laisse déposer le précipité, et l'on filtre ; le filtratum, additionné de 8 cc. 2 environ de soude normale, puis de 1 gr. 2 de persulfate de sodium, est porté à l'ébullition, puis filtré ; le nouveau filtratum, réuni aux eaux de lavage, est légèrement basique ; on le neutralise exactement à l'aide d'une solution faible d'acide acétique, en présence de la phénolphtaléine ; dans la solution, on dose le chlore par la solution décinormale de nitrate d'argent, en présence du chromate de potasse ; la proportion de chlore trouvé, de laquelle on déduit la proportion de chlore déterminée directement sur la solution du nitrate, permet de calculer la teneur de celui-ci en perchlorate.

Si le nitrate renferme de l'iodate de soude, celui-ci donne de l'iodure de sodium avec le sulfite de soude.

Détermination de l'origine des vinaigres. — M. DIVAI (*Archives médicales d'Angers* du 20 février 1904). — On trouve, dans le commerce, des vinaigres de vin, de glucose, d'alcool, de cidre, de poiré et de bière. Le vinaigre d'alcool est assurément le plus répandu.

M. Divai a établi un tableau qui permet de déterminer à laquelle de ces diverses origines appartient tel ou tel vinaigre qu'on a à examiner.

Les opérations chimiques à effectuer consistent à titrer l'acide acétique ; ce titrage est pratiqué en additionnant 10 cc. de vinaigre de quelques gouttes de phénolphtaléine et à verser ensuite de la soude normale jusqu'à virage au rose.

L'extrait sec est fait dans une capsule en platine ou en porcelaine à l'étuve à 100 degrés ou au bain-marie bouillant.

Voici le tableau dressé par M. Divai :

6 à 9 gr. d'acide acétique par litre de vinaigre	17 à 20 gr. d'extrait sec par litre	Le vinaigre neutralisé par la soude ne réduit pas la liqueur de Fehling	VIN	Additionné de 2 volumes d'alcool, le vinaigre ne dépose ni matières gommeuses, ni dextrine. Contient de la crème de tartre.
		Le vinaigre neutralisé réduit la liqueur de Fehling	GLUCOSE	Additionné de 2 volumes d'alcool, il dépose. Ne contient pas de crème de tartre.
	Extrait sec peu abondant, moins de 15 gr. par litre.		ALCOOL	Ne contient pas de crème de tartre.
2 à 3 gr. d'acide acétique	50 à 60 gr. d'extrait sec par litre ; dégage une odeur de malt.........		BIÈRE	Additionné de 2 volumes d'alcool, précipite abondamment. Ne contient pas de crème de tartre.
3 à 4 gr. d'acide acétique	14 à 16 gr. d'extrait par litre, de couleur rougeâtre et de saveur astringente, exhalant une odeur	de poire....	POIRÉ	Ces deux vinaigres précipitent en jaune par le sous-acétate de plomb.
		de pomme..	CIDRE	

L'hypobromite de soude naissant ne libère pas la totalité de l'azote de l'urée. — M. L. GARNIER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1904). — M. Le Comte a publié, dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mai 1903, p. 471, une note dans laquelle il prétend que l'urée et les sels ammoniacaux, mis en présence d'un alcali et soumis à l'action de l'hypobromite de soude naissant, dégagent tout l'azote qu'ils renferment : pour obtenir cet hypobromite naissant, M. Le Comte emploie volumes égaux des deux solutions suivantes, qui présentent l'avantage de se conserver indéfiniment sans s'altérer, tandis que la solution d'hypobromite de soude s'altère facilement :

Solution A alcaline

Soude caustique.	20 gr.
Eau distillée	100 —

Solution B bromo-bromurée

Brome	5 cc.
Bromure de sodium.	10 gr.
Eau distillée.	100 —

M. Garnier a vérifié les assertions de M. Le Comte, et il a constaté que, si l'on compare les résultats obtenus avec l'hypo-

bromite de soude ordinaire avec ceux que donne le procédé de M. Le Comte, celui-ci donne un rendement en azote un peu plus élevé ; mais il est bon de noter l'influence qu'exerce la concentration de la liqueur uréique sur le rendement.

En effet, en opérant sur 2 cc. d'une solution d'urée à 2 p. 100, on n'obtient pas un rendement en azote double de celui qu'on obtient en opérant sur 2 cc. d'une solution d'urée à 1 p. 100.

D'après M. Garnier, le rendement avec l'hypobromite naissant serait seulement de 97.8 p. 100, tandis qu'avec l'hypobromite tout fait, il n'est que de 92,4 p. 100.

L'hypobromite naissant peut donner des résultats se rapprochant encore davantage des rendements théoriques, si l'on ajoute du glucose à la solution uréique (1 cc. de solution de glucose à 25 p. 100).

Réactions différentielles de l'acétanilide et de la phénacétine. — M. Et. BARRAL (*Journal de pharmacie et de chimie du* 1er mars 1904). — Avec le réactif phosphomolybdique, l'acétanilide en solution donne un précipité jaune vif, soluble à chaud ; la phénacétine donne un précipité de même couleur, mais non soluble à chaud.

Avec le réactif Mandelin (vanadate d'ammoniaque et SO^4H^2, l'acétanilide donne une coloration rouge, qui vire au brun-verdâtre ; la phénacétine donne une coloration vert-olive à froid, devenant rouge-brun, puis noir à chaud.

Avec le persulfate de soude, la phénacétine donne une coloration jaune, devenant orangé par l'ébullition.

L'eau bromée, chauffée avec quelques cristaux de phénacétine, les colore en rose, et le liquide devient jaune-orangé.

Avec le réactif Millon, la phénacétine donne, à chaud, une coloration jaune, qui devient rouge ; il se dégage de l'éther nitreux, et il se fait un précipité jaune.

Recherche de l'urobiline. — M. OLIVIÉRO (*Union pharmaceutique* du 15 février 1904). — Pour rechercher l'urobiline dans l'urine, dans le lait ou dans les liquides pathologiques (sérosités, liquides d'ascite et d'hydrothorax), M. Oliviéro procède de la manière suivante : il prend 3 cc. du liquide à essayer, dans lequel il ajoute 1 cc. du réactif suivant :

Chlorure de zinc sec.	10gr.	après mélange, agiter et filtrer.
Ammoniaque (q. s. pour redissoudre) environ.	30 —	
Alcool à 90°.	80 —	
Éther acétique.	20 —	

On agite ; on filtre ; en cas de présence de l'urobiline, le filtratum est dichroïque et fluorescent ; il donne, au spectroscope, la bande γ caractéristique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai et emploi de l'oxalate normal de sodium pour les titrages analytiques. — M. S P. L. SORENSEN (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 512). — L'auteur a précédemment indiqué (1) comment on peut utiliser l'oxalate de sodium pour établir le titre des liqueurs titrées d'acides, d'alcalis ou de permanganate de potasse. La maison Kalbaum livre maintenant, au prix de 8 marcs le k°., un produit préparé selon ses indications et qui est desséché à 240 degrés pour ne plus contenir d'eau. Il indique aujourd'hui comment on peut rechercher les impuretés de l'oxalate de sodium qui sert pour titrer les liqueurs du laboratoire.

1° *Humidité hygroscopique.* — L'oxalate bien desséché n'est pas hygroscopique ; c'est tout au plus si, à l'air libre, la croûte extérieure absorbe, comme tous les autres produits secs, une très petite quantité d'humidité, qu'il perd de nouveau à l'étuve ; pour 10 gr., la perte de poids ne doit pas dépasser 1 milligr.

Eau de décrépitation. — 5 gr. du produit sont pesés dans un tube propre, calcinés, refroidis et laissés dans une étuve à 90-100 degrés pendant deux heures. Le tube chaud est fermé par un bouchon de liège, dans lequel se trouve un petit tube à chlorure de calcium, puis complètement refroidi. En chauffant prudemment sur une flamme, il ne doit pas apparaître de traces d'humidité à la partie supérieure du tube.

2° *Recherche du carbonate de sodium et de l'oxalate acide.* — Dans une fiole conique en verre d'Iéna, on verse 250 cc. d'eau et 10 gouttes de phénolphtaléine ; on concentre jusqu'à 180 cc. environ, en faisant passer un courant d'air privé d'acide carbonique ; après refroidissement à la température ambiante, on introduit 5 gr. d'oxalate de sodium, qui se dissout lentement, en faisant passer continuellement le courant d'air pur. La solution ne doit pas, si elle est rouge, exiger plus de 4 gouttes d'acide $N/_{10}$ pour être décolorée, ou, si est elle incolore, plus de 2 gouttes de soude $N/_{10}$ pour prendre une teinte rouge.

3° *Recherche des impuretés minérales.* — L'oxalate doit être entièrement soluble dans l'eau. 10 gr. sont décomposés dans un creuset en platine sur une flamme d'alcool ; le carbonate formé est dissous dans AzO^3H pur, après filtration de la solution ; pour enlever le carbone, on recherche le chlore et SO^4H^2 dans le filtratum.

(1) *Comptes rendus du IV° Congrès international de chimie*, Paris 1900 T. I, p. 68.

Une autre portion de l'oxalate est calcinée pour brûler tout le carbone ; le résidu doit être entièrement soluble dans l'eau chaude, sauf une trace impondérable d'oxyde de fer ; la solution limpide est saturée par HCl exempt de fer, puis concentrée au bain-marie dans un creuset de platine, et le résidu est chauffé à 120 degrés pendant 2 heures. Le nouveau résidu doit être encore complètement soluble, et la solution ne doit pas donner la réaction du fer avec le sulfocyanure de potassium ; elle prend une teinte verdâtre avec le sulfhydrate d'ammoniaque, mais sans former de précipité, et enfin elle ne donne pas la réaction du potassium avec le nitrite sodocobaltique.

4° *Recherche des impuretes organiques.* — Dans un tube propre, bien calciné, on chauffe 1 gr. d'oxalate avec 10 cc. de SO^4H^2 concentré et pur, d'abord lentement, tant qu'il y a dégagement d'air, puis fortement, jusqu'à commencement d'ébullition de l'acide ; après refroidissement, on compare la teinte prise par SO^4H^2 avec celle qu'a prise la même quantité d'acide pur traitée de la même manière ; le brunissement en présence de l'oxalate doit être très minime.

Pour titrer une liqueur acide au moyen de l'oxalate de sodium, on pèse une quantité de celui-ci avec les mêmes précautions que pour une analyse élémentaire, et l'on calcine dans un creuset ouvert pendant un quart d'heure à une demi heure ; lorsque le sel est décomposé, on chauffe encore, jusqu'à commencement de fusion du carbonate, pour brûler le carbone ; on reprend par l'eau et une quantité d'acide légèrement supérieure à l'alcalinité de la prise d'essai ; on retitre ensuite l'excès d'acide par une liqueur sodique dont l'équivalence à la solution acide est connue.

Pour titrer le permanganate de potasse, on dissout l'oxalate dans l'eau, et l'on opère le titrage comme d'habitude en présence de SO^4H^2.

10 cc. d'une solution décinormale acide ou autre correspondent à 67 milligr. 05 d'oxalate de sodium.

0 gr. 1 d'oxalate correspond à 14 cc. 91 d'une liqueur décinormale.

E. S.

Nouvelle réaction du molybdène. — M. E. LECOCQ (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1903, p. 412). — M. Cazeneuve a signalé, au Congrès de chimie appliquée de 1900, l'emploi de la diphénylcarbazide comme réactif très sensible de quelques composés métalliques : mercure, cuivre, fer au maximum, acide chromique. L'auteur a appliqué ce réactif à l'identification du molybdène. Voici comment il opère :

Le molybdène, à l'état de molybdate alcalin ou de molybdate d'ammoniaque, est dissous à froid dans 30 à 40 cc. d'eau, puis

on ajoute à la solution 2 à 3 gouttes d'HCl ; si l'on ajoute à cette solution une goutte de solution de diphénylcarbazide dans l'alcool, il se produit une magnifique coloration violet-indigo ; cette coloration s'accentue, si l'on ajoute peu à peu une nouvelle quantité de réactif, puis il se forme un précipité de même couleur.

Les acides et les alcalis, ajoutés en excès, font disparaître la coloration,

La réaction est encore sensible avec une solution contenant 0 gr. 007 de molybdate d'ammoniaque par litre.

La solution alcoolique de diphénylcarbazide doit être préparée depuis quelques jours pour avoir son maximum de sensibilité.

La diphénylcarbazide sert, ainsi que l'a démontré M. Cazeneuve, à déceler plusieurs corps ; parmi ceux-ci, le cuivre et le mercure sont intéressants à comparer au molybdène ; le cuivre donne une coloration violet-brun ; le mercure une coloration bleu foncé, seulement cette réaction se produit aussi bien en faisant usage d'une solution benzénique que d'une solution alcoolique de diphénylcarbazide, tandis que *le molybdène ne donne de réaction qu'en milieu alcoolique*.

Certains corps, qu'il importe de pouvoir différencier du molybdène. ne donnent pas de réaction avec la diphénylcarbazide ; tels sont le tungstène, le titane et le vanadium ; la diphénylcarbazide est donc un réactif spécifique du molybdène.

L'auteur a, de plus, constaté que la réaction obtenue au moyen de la diphénylcarbazide diffère suivant la nature de l'alcool employé.

Si, à une solution contenant 10 cc. d'eau, 0 gr. 5 de molybdate d'ammoniaque et 2 gouttes d'HCl concentré, on ajoute 20 cc. de différents alcools, dans lesquels on a introduit une pincée de diphénylcarbazide, on obtient les colorations suivantes :

Alcool méthylique...	mélange uniforme,	bleu-indigo.
— éthylique	—	violet-indigo.
— propylique...	—	violet.
— butylique	deux liquides non miscibles,	violet-rouge.
— isobutylique..	—	violet-rouge.
— amylique.....	—	le liquide supérieur d'un beau rose, l'inférieur incolore.

A mesure qu'on s'élève dans la série des alcools, on peut remarquer que la gamme des couleurs va de l'indigo au rose d'une façon assez graduelle, en passant par les teintes intermédiaires.

On voit que l'alcool intervient dans la réaction, puisqu'il produit une réaction colorée variant d'après sa nature.

L'auteur avait espéré pouvoir utiliser ces réactions pour différencier entre eux les différents alcools ; malheureusement les

teintes observées ne sont pas suffisamment tranchées, à part celle que donne l'alcool amylique, avec lequel la réaction prend une forme tout à fait caractéristique et nettement différente des autres teintes.

Berzelium et carolinium. — M. Ch. M. BASKERVILLE (*Engineer. and min. Journ.*, 1904, p. 203). — L'auteur a appelé l'attention sur ce fait que, seuls, les oxydes de thorium et de zirconium deviennent phosphorescents sous l'influence des rayons ultra-violets fournis par l'étincelle jaillissant entre deux pôles de fer et provenant de courants de haute tension.

L'auteur a appliqué cette méthode au fractionnement du thorium. Dans la préparation du tétrachlorure destiné à la détermination du poids atomique de cet élément, il a obtenu un chlorure très volatil, bien cristallisé, près du mélange d'oxyde et de charbon, et un résidu dans la nacelle. Les oxydes provenant de ces trois fractions furent soumis à l'influence des rayons ultra-violets. Le résidu contenant le *carolinium* n'était que très faiblement phosphorescent ; le vrai *thorium* de la partie moyenne était dix fois plus phosphorescent que le produit primitif, pendant que les parties volatiles n'avaient aucune phosphorescence.

Ces expériences furent exécutées avec un oxyde de thorium soumis au préalable à un grand nombre de fractionnements et, par conséquent, aussi pur que possible. L'oxyde fut mélangé avec du charbon de sucre pur, dans une nacelle en charbon ; le chlore, pur d'oxygène, fut soigneusement lavé dans des flacons contenant SO^4H^2 pur et de l'anhydride phosphorique pur. La nacelle était introduite dans un large tube de quartz, lequel était, à son tour, placé dans un grand tube de porcelaine. Le tout fut soumis à la chaleur intense d'un four à combustion. Une partie du chlorure volatil fut recueilli dans l'alcool, dans lequel il est soluble. Le résidu de la nacelle donna un poids atomique de 241,46 ; le chlorure volatil 212,7 et le produit primitif 233. La méthode des sulfates fut employée pour ces déterminations. Aucune détermination de poids moléculaire n'a encore été faite.

La matière fut purifiée avant la détermination du poids atomique et complètement débarrassée de la silice par un traitement avec l'acide fluorhydrique pur, puis avec HCl et enfin avec AzO^3H. Ce corps volatil a été nommé *Berzelium*, de Berzelius, qui le remarqua le premier et établit que ce n'était pas du thorium.

P. T.

Dosage du fer dans le fer réduit. — M. MARQUARDT (*Archiv der Pharmacie*, 1903, p. 308). — Les diverses Pharmacopées ne sont pas d'accord sur le titre en fer métallique du fer réduit par l'hydrogène (91 p. 100 en Allemagne ; 98.8 p. 100 en

Autriche ; 99.6 p. 100 en France ; 90 p. 100 en Suède ; 95 7 p. 100 en Hollande, etc.). On a proposé deux modes d'essai le premier consiste à mettre le fer réduit en contact à chaud avec une solution de bichlorure de mercure ; il se forme du protochlorure de fer, du calomel et du mercure ; on titre le protosel de fer avec une solution décinormale de permanganate de potasse.

Le deuxième procédé, recommandé par diverses Pharmacopées, consiste à mettre le fer réduit en contact avec un excès d'une liqueur contenant une quantité connue d'iode ; lorsque l'iode n'est plus absorbé, on titre l'excès avec l'hyposulfite de soude.

Dans la méthode au sublimé, il faut employer un grand excès de ce sel. M. Marquardt recommande cette méthode et conseille d'opérer comme suit : on chauffe au bain-marie, dans un flacon fermé et en opérant à l'abri de l'air, 0 gr. 50 de fer réduit, 5 gr. de sublimé et 50 cc. d'eau ; après refroidissement, on complète 100 cc., et on laisse déposer ; on prend 25 cc. du liquide, et, après addition de 10 cc. de SO^4H^2 au 1/10, on titre avec la solutoin décinormale de permanganate de potasse.

Présence de l'acide cyanhydrique dans le sorgho. — M. H. B. STADE (*Journ. of. amer. chem. Society,* 1903, p. 55). — Les cas d'empoisonnements par le sorgho vert sont excessivement fréquents. Berthelot et André, en 1886, ont attribué ces effets nocifs à la présence d'une quantité excessive de nitrate de potasse D'autres auteurs américains ont émis la même opinion, mais Hiltner a récemment démontré que la quantité de nitrate était hors de proportion avec les effets toxiques produits. L'auteur a entrepris des recherches qui l'ont conduit à admettre la formation d'acide cyanhydrique dans le sorgho, par un processus analogue à celui qui a lieu dans les amandes amères, c'est-à-dire par l'action d'un enzyme sur un glucoside. Il a constaté effectivement, au moyen des réactions connues, la présence de l'acide cyanhydrique dans le sorgho vert.

Dosage de l'azote nitrique en présence de l'azote organique. — M. Th. PFEIFFER (*Zeits. für analytische Chemie,* 1903, p. 612). L'auteur répond à la note de Liechti et Ritter sur le même sujet (1). Ces auteurs avaient conclu de leurs recherches que le dosage de l'azote nitrique par le procédé Schloesing n'est pas faussé par la présence des sels ammoniacaux et de l'urée.

Pfeiffer a fait de nouveaux essais, et il a constaté qu'en pré-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903,* p. 302.

sence de 0 gr. 4 de sulfate d'ammoniaque, le résultat du dosage de l'azote nitrique est diminué de 2,6 p. 100 ; en présence de 0 gr. 5 d'urée, la diminution atteint 7,0 p. 100 ; on opérait en présence de 18 milligr. 2 d'azote nitrique. Avec 2 gr. de sulfate d'ammoniaque et 22 milligr. d'azote nitrique, l'erreur en moins atteint 11,6 p. 100. Les premières constatations de Pfeiffer sont donc confirmées, à savoir qu'en présence de sels ammoniacaux et d'amides, le procédé Schoesing donne des résultats trop faibles ; par contre, il reconnaît que l'explication qu'il avait donnée de ce phénomène n'est pas exacte.

E. S.

Dosage du mercure. — M. LITTERSCHEID (*Archiv der Pharmacie*, 1903, p. 307). -- L'auteur propose, pour le dosage du mercure, une nouvelle méthode, consistant à transformer le sel mercuriel en bichlorure de mercure et à ajouter à la solution un léger excès de bichromate de potasse, puis de l'ammoniaque, de façon à rendre la solution légèrement alcaline ; il se forme un précipité rouge de chromate de dimercurammonium $(AzHg^2)^2 CrO^4 + 2 H^2O$, insoluble dans l'eau, soluble dans HCl étendu, légèrement soluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. On peut utiliser cette méthode pour le dosage pondéral ou pour le dosage volumétrique.

Pour le dosage par pesée, on recueille le précipité au bout de six heures ; on le lave avec de l'eau très légèrement ammoniacale ; on le sèche à 100 degrés et on le pèse.

Pour le dosage par liqueurs titrées, on prend un volume déterminé de liqueur mercurielle, qu'on additionne d'un volume déterminé d'une solution de bichromate de potasse à 4 gr. 90 par litre ; on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque à 10 p. 100, jusqu'à réaction alcaline ; on filtre au bout de six heures, et, sur un volume déterminé de liquide limpide, on titre la quantité de bichromate de potasse qui n'est pas entrée dans la réaction ; pour cela, on ajoute un petit excès de SO^4H^2 et de l'iodure de potassium ; on détermine ensuite, à l'aide de l'hyposulfite de soude, la proportion d'iode mis en liberté par le bichromate de potasse. 1 cc. de solution de bichromate de potasse correspond à 0 gr. 0276 de mercure.

Sur l'exactitude de la méthode à l'acétate d'ammoniaque pour la séparation du fer et du manganèse — M. A. MITTASCH (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 492). — Bien que cette méthode soit ancienne, on n'est pas encore fixé sur les conditions du mode opératoire, et certains auteurs estiment que la séparation est rarement parfaite, tandis que, d'après d'autres, elle exige seulement une certaine habitude. L'auteur a

cherché à déterminer l'influence que peuvent exercer les différents facteurs variables, c'est-à-dire la proportion de manganèse à maintenir en dissolution, la façon dont on neutralise la prise d'essai avant d'ajouter l'acétate, la nature des réactifs employés, la température à laquelle on opère et la dilution. Il conclut de ses recherches qu'en solution faiblement acidifiée, de préférence par l'acide acétique, on peut obtenir, par la méthode à l'acétate, une séparation quantitative du fer et du manganèse par une seule précipitation.

Les limites dans lesquelles peut varier l'acidité de la solution sont assez larges, autant qu'on observe une certaine proportionnalité entre les quantités d'acétate et d'acide acétique On est d'autant plus certain d'aboutir à une séparation complète que les quantités (pas trop élevées) d'acétate neutre et d'acide acétique sont dans un rapport moléculaire. La quantité d'acide acétique à ajouter varie selon que l'acétate employé a une réaction acide, neutre ou alcaline; l'erreur causée par l'addition d'un excès d'acide acétique peut être corrigée par l'emploi d'une plus grande quantité d'acétate neutre, qui a pour effet de diminuer la concentration des ions H. Il est préférable d'ajouter l'acide acétique après la *neutralisation* (ou plus exactement après l'apparition d'un faible précipité qui ne disparaît plus) et l'acétate à l'ébullition. Au lieu d'acétate de soude il vaut mieux utiliser le sel d'ammonium.

L'auteur recommande le mode opératoire suivant, dans lequel il suppose qu'il s'agit de séparer 300 milligr. de Fe^2O^3 de quantités plus ou moins grandes de manganèse.

On emploie les réactifs suivants :

1) Carbonate d'ammoniaque commercial ou synthétique.
   a) solution concentrée 200 gr. par litre (environ 2 molécules par litre);
   b) solution diluée 10 gr. par litre.

2) Acétate d'ammoniaque commercial acide, à 60 gr. par litre, soit environ une demi-molécule pour la formule $AzH^4C^2H^3O^2.C^2H^4O^2$. ou acétate d'ammonium synthétique neutre, une molécule par litre.

A la prise d'essai, dont le volume est d'environ 100 cc., on ajoute, en agitant constamment, de la solution concentrée de carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que le précipité commence à disparaître lentement, puis de la solution diluée jusqu'à obtention d'un faible précipité, qui ne disparaît pas au bout de 1 à 2 minutes, malgré l'agitation ; on verse 3 à 5 cc. d'acide acétique, si l'on se sert d'acétate commercial. et 10 cc. si l'on opère avec l'acétate synthétique. Après redissolution du précipité, le liquide est dilué à 400 cc. et chauffé ; ordinairement une petite partie du fer se précipite déjà à l'état d'acétate basique. Lorsqu'on est près de l'ébullition, on verse en agitant 20 cc. d'acétate et on laisse le

vase sur la flamme encore pendant une minute ; sans attendre le dépôt complet du précipité, on commence à filtrer ; on lave à l'eau chaude pure ou additionnée d'un peu d'acétate et acidifiée par l'acide acétique ; les dernières portions de précipité adhérentes au verre sont redissoutes dans quelques gouttes de SO^4H^2 dilué, et la solution est reprécipitée à chaud avec l'ammoniaque ; si le précipité principal est déjà suffisamment lavé, le filtratum de cette seconde opération est rejeté ; autrement on a soin d'éviter que l'ammoniaque ne précipite prématurément le manganèse dans le filtratum.

Le précipité est desséché et calciné sur un bec intensif, mais non dans un four de Hempel fermé, car, avec cet appareil, il y a réduction de l'oxyde ferrique.

Le filtratum est concentré à un volume convenable, et le manganèse est dosé par un des procédés connus.

E. S.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique par le chlorhydrate de benzidine. — MM. W. J. MULLER et K. DARKES (*Zeits. für analytische Chemie,* 1903. p. 477). — L'un des auteurs a fait connaître un procédé volumétrique pour doser SO^4H^2 (1), basé sur l'insolubilité du sulfate de benzidine et la dissociation de la solution de chlorhydrate de benzidine, qui permet de titrer HCl combiné ou non à la benzidine. Quelques nouveaux essais ont été faits pour fixer exactement les conditions du mode opératoire

Pour préparer le réactif, la base benzidique est dissoute dans HCl dilué ; on filtre la solution et l'on précipite le chlorhydrate formé à l'aide d'HCl concentré ; on recommence encore une fois l'opération, pour purifier le sel, et enfin on dissout 25 gr. du chlorhydrate pur avec 30 cc. d'HCl dilué ($D = 1{,}05$) et de l'eau de manière à obtenir un litre. A la température ordinaire, il se dissout au maximum 30 gr. de chlorhydrate par litre.

On établit le titre de la solution au moyen d'une lessive de soude, en présence de la phénolphtaléine ou du lutéol ; la liqueur est colorée en jaune faible et conserve son titre pendant deux mois.

Pour doser de faibles quantités de SO^4H^2, on emploie une seconde solution, qui ne contient que 7 gr. de chlorhydrate de benzidine par litre.

Le volume auquel on amène le mélange de chlorhydrate de benzidine et du sulfate analysé, après précipitation du sulfate de benzidine, a une influence sur le résultat ; si la quantité de SO^4H^2 à doser est faible, le sulfate de benzidine resté en dissolu-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 352

tion augmente le résultat; de même, s'il y a beaucoup de précipité, celui-ci retient une partie du chlorhydrate de benzidine, et le titrage en retour est plus faible. Il convient donc de régler le volume final d'après la quantité de sulfate précipité. Les auteurs recommandent les proportions suivantes :

Pour	0 gr. 01 à 0 gr. 05 de SO^4H^2,	amener à	50 cc.	
—	0 gr. 05 à 0 gr. 10	—	—	100 »
—	0 gr. 10 à 0 gr. 50	—	—	250 »
—	0 gr. 50 à 1 gr. »	—	—	500 »

L'excès de chlorhydrate ajouté a aussi une influence, car le précipité peut en retenir; on a constaté que l'excès de réactif ne doit pas dépasser 10 à 20 cc.

Même en observant ces prescriptions, les résultats donnés par la nouvelle méthode sont encore un peu plus forts que les chiffres théoriques; la surcharge proportionnelle est assez constante; elle est en moyenne de 1 p. 100. Les auteurs appliquent cette correction et arrivent ainsi à une concordance satisfaisante.

La méthode a été appliquée à l'essai de différents sulfates ; dans quelques cas, notamment pour les sulfates de zinc, de fer, de manganèse, le métal doit être préalablement précipité ; cette opération n'occasionne pas de perte de SO^4H^2.

E. S.

Purification de l'iode. — M. A. GOSS (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II, p. 548). — La méthode de Stas consiste à dissoudre l'iode dans l'iodure de potassium, à précipiter par l'eau, à sécher sur l'azotate de calcium et à sublimer la masse sèche. Cette méthode donne l'iode le plus pur, mais A. Goss est d'avis que SO^4H^2 est le meilleur agent de dessiccation. Le dosage de l'iode pur peut être fait à l'état d'iodure de zinc, en employant l'azotate d'argent et en se servant du chromate de potasse comme indicateur.

A. D.

Les méthodes de dosage de l'urée. — M. le Dr A. HOFFMANN (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1903, p. 733). — Dans un article long et bien étudié, l'auteur passe en revue tous les procédés qui ont été ou sont utilisés pour le dosage de l'urée. L'urée à l'état de pureté peut se doser par la méthode de Kjeldahl, mais, dans l'urine, le dosage de l'azote n'est pas employable à cause des autres éléments azotés qu'elle contient. Le procédé basé sur l'action des hypochlorites ne fournit aucune garantie d'exactitude ; une des plus vieilles méthodes est celle indiquée autrefois par Liebig : titrage au moyen d'une solution

de nitrate de mercure, qui forme, avec l'urée, un sel double ; le principal inconvénient de cette méthode est la difficulté de distinguer le terme de la réaction. Dans les laboratoires des fabriques, on dose fréquemment l'urée, dans les produits bruts, en extrayant par l'alcool absolu et pesant l'extrait constitué par l'urée pure ; mais ce procédé n'est utilisable que pour des analyses approchées à 5 p. 100 près. On obtient de meilleurs résultats (approchés de 0,5 à 1 p. 100) en transformant d'abord l'urée en nitrate. 10 gr. de matière sont dissous dans peu d'eau et additionnés de 50 à 60 gr. d'AzO^3H (D = 1,4) ; après quelques heures de repos dans la glace, le précipité de nitrate d'urée est recueilli sur un filtre et débarrassé le plus possible de l'acide en excès par l'action d'une trompe à eau ; on le sèche ensuite à l'étuve à une température qui ne doit jamais excéder 80 degrés, et l'on pèse. Le calcul se fait d'après la formule suivante :

$$CO\,(AzH^2)^2 + AzO^3H = CO\,(AzH^2)^2\,AzO^3H$$

L'emploi de l'acide concentré ici est très incommode, car il attaque violemment le métal de l'étuve ; mais un lavage du nitrate n'est pas possible, car il est soluble dans l'eau, l'alcool, etc.

Un autre inconvénient non moins sérieux est la dissociation du nitrate avec dégagement d'acide nitrique, même au-dessous de 80 degrés, mais cette dissociation est très faible. Pour cette raison, il est prudent d'opérer sur des quantités assez fortes. Tous les autres procédés de dosage de l'urée sont, au point de vue de la technique industrielle et pratique, mal appropriés.

C. F.

Dosage de la fibre de bois dans le papier. — M. N. TECLU (*Zeits. für analytische Chemie,* 1903, p. 603. — L'image microscopique d'un objet perd sa netteté lorsqu'on modifie la distance entre l'objet visé et l'objectif; à un certain éloignement, l'image disparaît complètement, et, comme ce phénomène se produit à des éloignements variables, suivant la qualité de matière examinée, on a cherché à fixer la relation qui existe entre le point d'éloignement critique et les propriétés de l'objet visé. On peut facilement évaluer le déplacement de l'objectif au moyen de repères sur la vis micrométrique. Sur ces données, l'auteur a établi une méthode de recherche qu'il a appliquée au dosage de la fibre de bois dans le papier. En prenant pour terme de comparaison le point d'éloignement où l'image disparaissait avec le papier pur et avec le papier traité par la phloroglucine, il a constaté des variations en relation assez constante avec la teneur du papier en fibres de bois.

E. S.

Séparation et dosage de la chaux et de la magnésie par voie indirecte. — M. A. C. CHRISTOMANOS (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p 606). — L'auteur envisage spécialement l'analyse des eaux minérales et de la magnésite de Grèce. Après avoir séparé comme d'habitude la silice, le fer et l'alumine, il concentre la solution, qui contient encore la chaux, la magnésie et les alcalis. Il élimine les sels ammoniacaux par calcination, et il reprend par une solution de carbonate de soude ; la partie insoluble, constituée par les carbonates de chaux et de magnésie, est filtrée, lavée et pesée. après dessiccation à 200 degrés. Ce résidu est traité par SO^4H^2 séché, repris de nouveau par quelques gouttes d'acide, mélangé avec un peu de carbonate d'ammoniaque et calciné jusqu'à poids constant ; on obtient ainsi le poids des sulfates de calcium et de magnésium. On peut encore calciner les carbonates pour obtenir le poids des oxydes.

E. S.

Réaction colorée permettant de différencier la salipyrine d'avec l'antipyrine. — M. le Dr JUAN B. MIRANDA (*Revista farmaceutica Chilena* de décembre 1903). — La salipyrine et l'antipyrine offrent un certain nombre de réactions chimiques communes. C'est ainsi, par exemple, qu'en mettant quelques cristaux de l'un ou l'autre de ces deux corps sur un verre de montre, avec une goutte d'acide azotique et chauffant ensuite au bain-marie, on obtient une coloration rouge pourpre.

Cette réaction a pu cependant servir de base à l'auteur pour obtenir la différenciation de ces deux substances ; en effet, si au produit traité comme il vient d'être dit, on ajoute quelques gouttes d'un alcali (de manière à saturer l'acide en excès) et un peu d'acide sulfurique, la coloration rouge persiste avec l'antipyrine et disparaît avec la salipyrine.

On peut également effectuer l'essai suivant :

On traite par l'acide nitrique à chaud, dans des capsules séparées, parties égales d'antipyrine et de salipyrine, et l'on ajoute une certaine quantité d'eau ; en agitant ensuite avec du chloroforme, on observe les phénomènes suivants :

La couche inférieure (chloroforme) reste incolore, tandis que la couche supérieure (aqueuse) reste rouge pourpre : *antipyrine*. La couche inférieure a une couleur rouge violacée, et la couche supérieure est gris jaunâtre : *salipyrine*.

G. P.

Titrage de l'iodoforme. — M. L. BORRI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1903, p. 449). — Prendre 0 gr. 50 de l'iodoforme à essayer ; le dissoudre avec une petite quantité d'alcool dans un matras jaugé à 100 cc. ; ajouter 25 cc. de solution alcoo-

lique de nitrate d'argent à 3 gr. 9191 p. 100 ; chauffer au bain-marie pendant cinq à dix minutes ; laisser refroidir ; compléter le volume de 100 cc. avec l'eau distillée ; laisser déposer ; filtrer 25 cc. de liquide et y titrer l'argent non précipité avec une solution N/50 de sulfocyanure d'ammonium.

1 cc. de sulfocyanure N/50 = 0,003392 de nitrate d'argent et 0,002582 d'iodoforme. A. D.

Détermination de la glycérine brute dans le vin par la méthode iodique. — MM. ZEISEL ET R. FANTO (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p 549). — On détermine la glycérine d'après la quantité d'iodure d'argent formée en transformant la glycérine en iodure d'isopropyle et ce dernier en sel argentique (1). Voici comment on opère sur une solution de glycérine pure. 5 cc. de la solution aqueuse contenant au maximum 5 p. 100 de glycérine sont additionnés de 15 cc. d'acide iodhydrique aqueux (D = 1,9) et d'un fragment de pierre ponce calcinée, et l'on porte immédiatement à l'ébullition. Dans ces conditions, la glycérine est totalement transformée en iodure d'isopropyle d'après l'équation :

$$C^3H^5(OH)^3 + 5HI = 6^3H^7I + 2I^2 + 3H^2O.$$

Les vapeurs qui se dégagent sont entraînées par un courant d'acide carbonique purifié, vers un réfrigérant à reflux maintenu tiède et un appareil laveur garni d'eau et de phosphore rouge ; l'acide iodhydrique et l'iode sont condensés et retombent en partie dans le flacon où se fait l'ébullition ou sont retenus dans le laveur. Le gaz non absorbé, qui ne contient d'iode que sous forme d'iodure d'isopropyle, est dirigé dans 45 cc. de solution alcoolique de nitrate d'argent par laquelle il est rapidement décomposé ; si l'on chauffe dans un bain de glycérine ou d'acide phosphorique pour que l'acide iodhydrique bouille doucement, l'iodure d'isopropyle est complètement déplacé au bout de deux heures.

Le précipité formé dans la solution argentique est une combinaison double d'iodure et de nitrate d'argent ; il est transvasé dans un becherglas de 600 cc. avec les eaux de lavage de la fiole, environ 400 cc. d'eau et 5 à 10 gouttes d'AzO^3H ; on maintient pendant une demi-heure au bain-marie bouillant et on laisse ensuite refroidir. Ce traitement transforme le sel double en iodure d'argent facile à filtrer ; on filtre sur de l'amiante ; on lave ; on chauffe à 120-130 degrés, en faisant passer un courant d'air sec et l'on pèse. On peut aussi évaluer la quantité d'iodure

(1) Pour le dosage de la glycérine par ce procédé, voir les articles des mêmes auteurs qui ont paru dans les *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 35 et 309.

d'argent par un procédé titrimétrique. Le poids d'iodure, multiplié par le facteur 0,3922, donne la glycérine.

L'acide iodhydrique employé ne doit pas contenir de combinaisons du soufre ou du phosphore et ne doit pas produire de trouble dans le nitrate d'argent, lorsqu'on fait un essai à blanc. Par contre, il est difficile d'éviter la formation d'un faible dépôt brun à l'ouverture du tube de dégagement après le phosphore; le poids de ce dépôt, qui ne dépasse jamais 0 milligr. 5, est dû à une impureté volatile du phosphore rouge employé à l'épuration des vapeurs iodiques.

On obtient l'acide iodhydrique de poids spécifique = 1,9, contenant environ 68 p. 100 d'HI, en dirigeant 34 parties en poids d'acide iodhydrique gazeux dans 100 parties d'acide à 1,7 ; l'acide gazeux est préparé par l'iode pur d'après le procédé Lothar-Meyer. D'ailleurs, la maison Kalbaum prépare actuellement de l'acide à 1,9.

Le phosphore du commerce doit être traité par l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool, l'eau et desséché à l'air. Quelquefois il faut aussi le faire bouillir pendant quelque temps avec une lessive alcaline et le laver à l'eau.

La solution alcoolique de nitrate d'argent est obtenue en dissolvant 40 gr. de nitrate d'argent fondu dans 100 cc. d'eau et complétant 1.000 cc avec l'alcool absolu purifié. L'épuration de ce dernier a pour but la destruction de petites quantités d'aldéhyde Il est laissé plusieurs jours ou chauffé rapidement, au réfrigérant à reflux, avec de l'hydrate de potassium fondu, et il est ensuite distillé.

L'exactitude du procédé a été vérifiée avec la triacétine pure et avec des solutions aqueuses de glycérine de teneur connue ; ces dernières ont été préparées en saponifiant des quantités pesées de triacétine.

On a constaté, par ces essais. que le procédé iodique donne des résultats très exacts sur les solutions de glycérine ne contenant pas de substances exerçant une action perturbatrice.

En vue de l'application à l'analyse des vins, il fallut étudier l'influence que peuvent exercer les corps qui accompagnent la glycérine.

Les combinaisons du soufre peuvent donner naissance à de l'hydrogène sulfuré et à de l'isopropylmercaptan. L'alcool éthylique et ses homologues, les éthers volatils et fixes, l'acétal, la vanilline, les graisses et éventuellement la mannite, soumis au traitement iodique, peuvent former des iodures volatils se combinant au nitrate d'argent; l'isobutylèneglycol peut aussi donner donner un iodure ayant cette propriété. La dulcine forme aussi, avec HI, un éthyliodure, mais la constatation de sa présence dans le vin rend généralement superflue toute autre étude du vin.

On peut séparer une partie de ces substances en distillant

100 cc. de vin, après addition d'un peu de tannin et d'acétate de baryum en excès, de manière à obtenir 70 cc. de distillatum ; le résidu est jaugé à 50 cc. et filtré ; on prélève 5 cc. correspondant à 10 cc. de vin.

Les auteurs se sont assurés que ce traitement suffit pour éliminer l'influence nuisible des composés du soufre, de l'alcool éthylique et des éthers d'alcools monoacides non volatils ou incomplètement volatilisés.

Les faibles quantités de vanilline et de graisses contenues dans le vin ne peuvent causer d'erreur sérieuse sur le dosage de la glycérine.

La mannite donne, avec l'acide iodhydrique en excès, un hexyliodure secondaire bouillant à 167 degrés, mais qui, dans les conditions de température réalisées dans le procédé, possède encore une tension de vapeur suffisante pour être entraîné dans la solution argentique. On peut obtenir un précipité d'argent correspondant à 89 p. 100 de la mannite employée. Le déplacement est très lent.

Les vins naturels ne contiennent pas de mannite ou n'en renferment que des quantités insignifiantes. Toutefois, il convient de la rechercher dans les vins soumis au dosage de la glycérine par le procédé iodique ; si l'on constate des quantités notables de ce corps, le procédé n'est pas applicable.

La réaction entre l'isobutylèneglycol et l'acide iodhydrique n'est pas encore étudiée, mais on prévoit qu'il doit se former un butyliodure tertiaire. Les auteurs n'ont pas fait d'essais spéciaux à ce sujet ; du reste, jusqu'à présent, il n'y a que Henninger qui ait constaté la présence d'environ 0 gr. 5 d'isobutylèneglycol par litre dans un vin de Bordeaux. Cependant Claudon et Morin ont trouvé que ce corps se forme pendant la fermentation du saccharose par le *saccharomyces ellipsoïdeus*.

Il était surtout intéressant de rechercher comment se comportent les sucres par le traitement iodique. 1 gr. de saccharose donne 0 gr. 005 d'iodure d'argent au bout de deux heures ; la formation du précipité se poursuit encore pendant quatre heures ; mais, lorsqu'on opère en présence de la glycérine, on ne constate pas de surcharge du résultat, le chauffage étant prolongé pendant quatre heures ; il doit y avoir deux causes d'erreur de sens inverse qui se neutralisent.

L'élévation du point d'ébullition du résidu du vin soumis à la distillation résultant de la présence du sucre ne produit pas de perte de glycérine par volatilisation.

Les acides organiques du vin, l'inosite, la choline, ne donnent lieu à aucune précipitation d'iodure d'argent.

Les auteurs ont encore fait des essais sur des moûts de raisins et différents vins désalcoolisés, pour rechercher l'influence des éléments inconnus du vin sur le dosage de la glycérine par leur

procédé. Ils concluent que le procédé indiqué permet de doser, dans les vins non sucrés et doux, un groupe de corps qui, dans les conditions du dosage, donnent des iodures volatils avec l'acide iodhydrique, puis de l'iodure d'argent. L'élément dominant de ce groupe est la glycérine, et le résultat doit être considéré comme correspondant à la *glycérine brute*. Le procédé ordinaire de dosage de la glycérine dans les vins donne aussi des chiffres bruts qui sont plus éloignés de la vérité que ceux de la nouvelle méthode.

Les auteurs ont soumis à une étude critique le procédé officiel autrichien. dit *procédé calcique* ; ils ont constaté que, dans cette méthode, il y a des pertes notables de glycérine, qui ne sont pas couvertes par les impuretés pesées avec la glycérine dans le produit final. Dans les vins non sucrés, la différence avec le procédé iodique varie de 1 à 23 p. 100. Dans le cas le plus favorable, le produit pesé dans le procédé calcique ne contenait que 83 p. 100 de son poids de glycérine brute. Les erreurs sont encore plus importantes lorsqu'on opère sur des vins doux.

E. S.

Falsification de l'extrait de viande par l'extrait de levure. — M. A. SEARL (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II, p. 516). — L'extrait de levure sert à falsifier l'extrait de viande ; il lui est même quelquefois complètement substitué. On peut reconnaître cette falsification au moyen d'une liqueur de Fehling modifiée. Pour préparer ce réactif, on dissout 200 gr. de sulfate de cuivre et 250 gr. de tartrate neutre de soude dans 4 onces d'eau ; on ajoute une solution de 250 gr. de soude caustique dans 4 onces d'eau ; pour la recherche, on dissout 10 gr. de l'échantillon dans 1 once 1/2 d'eau ; on y ajoute la moitié de son volume de réactif, et l'on porte à l'ébullition pendant une ou deux minutes ; l'extrait normal ne donne lieu à aucun précipité, tandis que l'extrait de levure donne un précipité floconneux blanc-bleuâtre, presque insoluble dans l'eau.

A. D.

Recherche des pigments biliaires (*Revista farmaceutica chilena*, 1903). — Le Dr Moncheton, de Fredling (Nouvelle-Zélande), conseille la méthode suivante :

On prend deux tubes à essai, qu'on remplit d'eau aux trois quarts ; dans un premier tube témoin, on introduit une infime quantité de bleu de méthylène, et, dans le second, 31 gouttes du liquide à examiner ; dans ce second tube, on verse une vingtaine de gouttes de solution de bleu de méthylène ; on obtient, avec l'urine normale, une coloration bleu-clair, tandis qu'avec l'urine contenant de simples traces de pigments biliaires, le liquide prend une teinte verte.

G. P.

Préparation de l'alcool absolu. — M. SYDNEY YOUNG (*Pharmaceutical journal*, 1903, II, p. 166). — Le principe de cette nouvelle méthode est le suivant : si l'on soumet à la distillation fractionnée un mélange d'alcool, de benzine et d'eau, on obtient :

1° Un mélange ternaire d'alcool, de benzène et d'eau bouillant à 64 degrés 85 ;

2° Un mélange binaire de deux des trois éléments.

3° Le produit pur qui était en excès.

Si les trois produits sont mélangés à poids égaux, la première partie distillée contient toute l'eau, la deuxième toute la benzine, et la dernière l'alcool pur. Cette dernière portion pouvant retenir des traces de benzine, on peut l'en débarrasser en distillant avec de l'hexane normal.

Densité de l'alcool à 0°/4° :

Traitement par la chaux	0.80625
— — benzine	0.80634
— — — et hexane	0.80627

A. D.

Nouvelles réactions de l'antipyrine et du salophène. — M. BÉRENGER (*American Journal of pharmacy*, 1903, p. 445). — D'après l'auteur, une solution d'antipyrine donne, avec l'hypochlorite de soude, une odeur d'essence d'amandes amères, qui remplace l'odeur du chlore.

Avec l'eau de chlore, l'antipyrine donne un précipité blanc.

Pour le salophène, lorsqu'on l'a fait bouillir avec une solution de soude et qu'on laisse refroidir la liqueur, celle-ci donne, avec l'hypochlorite de soude, une coloration verte, qui passe au brun-acajou ; la liqueur verte ou brune devient rouge écarlate, puis rouge-orangé, lorsqu'on l'additionne d'un acide minéral.

Huile de foie de morue. — M. E.-H. GANE (*Merck's Report*, 1903, p. 257). — L'examen de dix-neuf échantillons d'huile de foie de morue a donné, pour les huiles pures, les limites ci-dessous :

Densité à 15 degrés 5 : de 0,9245 à 0,9310.

Acides gras libres : de 1,12 à 3,94 pour 100.

Point de fusion des acides gras : de 21 degrés 5 à 28 degrés.

Equivalent de saponification : de 289 à 317.

Indice d'iode (6 heures) : de 150 à 171.

Essai rapide. — 1° Dans un tube à essai, verser environ 30 cc. d'huile et maintenir pendant deux heures dans la glace fondante ; l'huile ne doit pas se troubler.

2° Faire bouillir dans un tube environ 3 cc. d'huile avec 15 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 5 p. 100, jusqu'à ce que

le liquide soit limpide ; diluer avec 60 cc. d'eau et chauffer jusqu'à départ de l'alcool ; ajouter HCl et observer l'odeur produite : l'huile pure donne une odeur de poisson qui n'a rien de désagréable.

3° Vingt gouttes d'huile, placées dans un verre de montre et additionnées de 5 gouttes d'AzO^3H, donnent une coloration rose-rouge, devenant jaune-citron au bout d'une demi-heure.

Moyen d'enlever les taches d'encre sur le linge. — M. GRAHAM BOTT (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II, p. 102). — Pour enlever les taches d'encre anciennes ou récentes sur le linge, on humecte le linge ; on l'essore ; on laisse tomber sur la tache quelques gouttes d'ammoniaque ; on passe sur la tache un tampon d'ouate imprégné d'acide phosphorique dilué (8 à 9 gr. pour 100 cc. d'eau) ; on répète l'opération deux ou trois fois ; on lave à l'eau chaude et on laisse sécher.

Essai de l'essence de girofle. — M. THOMS (*Apotheker Zeit.*, 1903, p. 671). — Le mode d'essai proposé par l'auteur consiste à extraire l'eugénol, en le transformant en son éther benzoïque (benzoyleugénol) ; à cet effet, on prend 5 gr. d'essence, qu'on additionne de 20 gr. de lessive de soude à 15 p. 100 ; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure ; on verse dans une boule à décantation. et on laisse s'écouler la solution sodique d'eugénol ; on lave à deux reprises avec 5 cc. de solution de soude le liquide resté dans la boule ; les solutions sodiques sont réunies, et on les additionne de 6 gr. de chlorure de benzoyle ; on agite ; le benzoyleugénol se précipite ; on le lave à l'eau pour le débarrasser de la soude ; on le dissout dans 25 cc, d'alcool à 90° au bain-marie ; le benzoyleugénol cristallise par refroidissement ; on filtre et on lave avec une quantité d'alcool à 90° telle qu'on obtienne 25 cc. de filtratum ; ces 25 cc. retiennent en solution 0 gr. 55 de benzoyleugénol.

Etant donné que le poids moléculaire de l'eugénol est 164 et celui du benzoyleugénol 268, si l'on désigne par b le poids de l'essence de girofle traitée et par a le poids de benzoyleugénol recueilli, le pourcentage x de l'essence en eugénol sera :

$$x = \frac{164\,(a + 0{,}55) \times 100}{268\,b} = \frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,b}$$

On a ainsi la totalité de l'eugénol, libre ou éthérifié.

Recherche des acides minéraux dans le vinaigre. — (*Pharmaceutical Journal*, 1904, p. 77). — Ajouter, à 1 cc. de vinaigre, 1 cc. d'une solution au 1/5 de sulfocyanure de potassium, une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque et une goutte

d'une solution au vingtième de molybdate d'ammoniaque. En présence de 4 à 5 millièmes d'acide minéral, on obtient une coloration violet intense (Ganassini).

Une autre réaction est obtenue de la façon suivante : dissoudre à saturation de l'antipyrine dans le vinaigre à essayer; filtrer pour séparer le précipité formé ; ajouter au filtratum quelques gouttes d'une solution de sulfocyanure de potassium ; avec le vinaigre pur, le liquide se trouble et prend une teinte jaune; si le vinaigre renferme quatre à cinq millièmes d'acide minéral, on voit apparaître un précipité rouge intense (Griggi).

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques ; son action sur le calomel, par le professeur Egide Pollacci. 1 vol. de 164 pages (Bocca frères, éditeurs, 3, rue Charles-Albert, à Turin), prix : 4 francs. — Dans cet ouvrage, écrit en français, l'auteur montre que le sulfocyanate de potassium est un élément constitutif essentiel de la salive. Il montre également que l'acide sulfocyanique est un corps très répandu dans la nature ; on le retrouve dans le suc gastrique, la pepsine, le sang, le lait, l'urine, etc. Le cerveau, la moelle épinière, le foie, les muscles, les tendons, et, en général, tous les tissus en contiennent ; enfin, l'auteur en a constaté la présence dans les poissons, les grenouilles et dans certains produits végétaux, notamment les semences de légumineuses.

La seconde partie du travail de M. Pollacci est relative à l'action que le calomel exerce sur l'organisme. Suivant l'auteur il faut chercher les causes de cette action dans la transformation que le calomel subit en présence des sulfocyanates contenus dans l'organisme. Il se produit, dans ces conditions, du sulfocyanate de mercure et du mercure métallique.

Exposé des méthodes de dosage des groupements moléculaires fonctionnels organiques, 2e édition, par le Dr Hans Meyer, de l'Université allemande de Prague. (1 volume de 200 pages, avec figures dans le texte, chez Julius Springer, 3, Monbijouplatz, à Berlin). Prix : 5 marks (6 fr. 25). — L'auteur passe en revue les principales méthodes de dosage relatives à chacun des groupements principaux ; chaque groupement forme un chapitre ; le principe et les réactions de chaque méthode sont d'abord indiqués, puis le mode opératoire est décrit avec les détails nécessaires ; de plus, une bibliographie très complète et absolument générale est indiquée pour tous les points qui peuvent intéresser l'opérateur. Les méthodes sont décrites telles qu'elles ont paru primitivement, les modifications successives étant ajoutées à la suite avec le schéma des appareils particuliers lorsqu'il y a lieu. L'auteur expose, d'abord, dans chaque groupe, les

méthodes générales applicables à la série grasse et à la série aromatique, puis celles applicables seulement à la série aromatique, enfin celles qui ne sont applicables que dans des cas particuliers.

Voici la division de l'ouvrage :

I. *Groupement hydroxylé.* — Dosage par acétylisation, par benzoylation, par carbamatation, par alkylisation, par l'isocyanate de phényle ; pour les phénols, par l'ammoniaque sodée et par les oxyazoïques.

II. *Groupement carboxylé.* — Analyse du sel métallique, titrage, dosage indirect à l'ammoniaque, aux carbonates, à l'hydrogène sulfuré ; dosage par éthérification et par électrolyse du sel sodique.

III. *Groupement carbonyle* — Dosage à la phénylhydrazine, à l'hydroxylamine, à la semicarbazide, à la thiosemicarbazide, à l'amidoguanidine, à la benzhydrazide, à la paraamidodiméthylaniline.

IV. *Oxydes de radicaux.* — Oxyméthylique, oxyéthylique, éthoxyléthiané, enfin les radicauxélevés.

V. *Groupement oxyméthylènique.*

VI. *Amines primaires.*

VII. *Groupement imide* (amines secondaires).

VIII. *Dosage de l'hydrogène caractéristique des amines.*

IX. *Groupement nitrile.*

X. *Méthylimides et éthylimides.*

XI. *Acides amides.*

XII. *Groupements diazoïques.*

XIII. *Groupements azoïques.*

XIV. *Hydrazines.*

XV. *Corps nitrosés.*

XVI. *Corps nitrés.*

XVII. *Groupements iodosés et iodylés.*

XIII. *Dosage de l'oxygène actif des peroxydes et des peracides.*

XIX. *Dosage des doubles liaisons.*

XX. *Dosage des triples liaisons.*

Comme on le voit par ce simple exposé, cet ouvrage est un résumé complet de chimie organique, qui s'adresse à tous ceux qui ont des recherches à faire dans cette branche de la chimie. L. L.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

INGÉNIEUR chimiste E. P. C. cherche emploi à Paris ou à l'étranger, soit comme chimiste, soit comme électrochimiste. — S'adresser à M. Vallety, 57, rue du Rendez-vous, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur l'analyse quantitative de la chromite,

Par MM. Louis Duparc, professeur, et Auguste Leuba,
assistant à l'Université de Genève.

L'analyse de la chromite offre un certain nombre de difficultés, qui nous ont engagés à faire des recherches en vue d'établir une méthode de dosage exacte et définitive. Nous sommes arrivés, après de nombreux essais, à établir la méthode suivante :

La chromite répond à la formule Cr^2O^3, FeO ; elle contient toujours de la silice, du fer à l'état ferrique, de l'alumine et de la magnésie ; quelques échantillons contiennent aussi de la chaux.

Le minéral, inattaquable par les acides, doit être désagrégé.

Plusieurs auteurs ont proposé, comme moyen de désagrégation, le bioxyde de sodium ; ce réactif présente l'inconvénient d'attaquer presque complètement les creusets d'argent et très fortement ceux de platine. Des essais faits avec des creusets de cuivre ont donné de très mauvais résultats, ce métal se prêtant mal à la détermination gravimétrique des éléments de la chromite. Le minéral peut être désagrégé par le bisulfate de potassium, mais l'attaque est mauvaise, et la méthode est loin d'être quantitative.

Le meilleur moyen de désagrégation nous paraît être le carbonate de soude. La désagrégation s'opère en creuset de platine ; elle exige une extrême finesse de la poudre du minéral et un temps de chauffe assez long (8 heures au minimum). La prise d'essai ne doit pas dépasser 0 gr. 3. Certains auteurs indiquent 0 gr. 5 à 1 gr. ; les expériences effectuées avec ces quantités ont démontré qu'une partie du minéral reste inattaquée, même après 20 heures de chauffe.

La marche de l'analyse est la suivante : la désagrégation terminée, le creuset est plongé dans une capsule contenant de l'eau froide, et le tout est abandonné pendant quelques heures ; le creuset est alors retiré et lavé à fond ; la solution obtenue (contenant en suspension le Fe^2O^3) est transvasée dans un bécher Philipps chauffé au bain-marie, et on l'additionne d'HCl ajouté par petites quantités jusqu'à dissolution complète de Fe^2O^3 ; lorsque celle-ci est achevée, on transvase dans une capsule, et l'on évapore à siccité pour insolubiliser la silice, comme dans le cas des silicates ; on filtre : on lave très soigneusement la silice et on la

pèse après calcination ; dans la solution filtrée, on précipite le chrome (réduit à l'état de Cr^2Cl^3 par HCl), le fer et l'alumine par un léger excès d'ammoniaque, qu'on chasse en chauffant légèrement ; les trois hydrates sont séparés par décantation, lavés à l'eau bouillante, puis jetés sur le filtre, desséchés et calcinés ensemble en creuset de platine ; dans le filtratum, on précipite la chaux s'il y a lieu, puis la magnésie, par les méthodes ordinaires.

Nous pensions, au début de nos essais, reprendre le résidu de la désagrégation par l'eau acidulée au moyen de AzO^3H, séparer la silice après évaporations réitérées, puis, en présence du chrome resté à l'état acide. précipiter le fer et l'alumine par l'ammoniaque. La constatation faite plusieurs fois que les hydrates de fer et d'alumine, précipités de cette façon, contenaient du chrome, nous a fait renoncer à cette méthode. L'acide nitrique a, en effet, une action assez curieuse sur les chromates alcalins, action de laquelle il sera parlé dans une prochaine note. Nous avons donc renoncé à AzO^3H pour prendre HCl et précipiter ensemble les trois hydrates de chrome, de fer et d'alumine. La séparation des trois éléments s'opère alors comme suit :

Les oxydes obtenus par calcination sont pulvérisés très finement, puis désagrégés comme précédemment par le carbonate de soude en creuset de platine ; le fer reste à l'état d'oxyde ; le chlorure passe à l'état de chromate neutre de soude, et l'alumine passe entièrement à l'état d'aluminate de soude, fait contesté par certains auteurs, mais prouvé par des recherches effectuées dans nos laboratoires. En reprenant par l'eau le résidu de la désagrégation, on obtient une solution contenant le chrome et l'alumine ; on filtre le Fe^2O^3, qu'on redissout dans HCl chaud, et l'on reprécipite comme d'ordinaire par l'ammoniaque. Pour séparer le chrome et l'alumine, il faut, tout d'abord, acidifier la solution ; l'acide qui convient le mieux est l'acide nitrique, mais il faut en éviter même le plus léger excès, si l'on ne veut pas s'exposer à avoir un précipité d'alumine contenant du chrome. L'acide acétique ne convient pas à cette acidification, car il réagit à chaud sur le chromate alcalin formé.

Dans la solution convenablement acidulée, on précipite alors l'alumine par l'ammoniaque, comme d'ordinaire, en évitant soigneusement un excès. De cette façon, on obtient un hydrate qui, reprécipité deux fois et très soigneusement lavé à l'eau bouillante, donne, par calcination, un oxyde absolument blanc.

Le chrome peut alors être précipité de sa solution, soit comme hydrate après réduction par HCl, soit sous forme de chromate de

plomb. Ajoutons que la désagrégation des oxydes de chrome, de fer et d'aluminium est possible par la potasse en fusion au creuset d'argent, mais à la condition que le chrome ne se trouve dans le mélange qu'en très petite quantité.

L'analyse quantitative de la chromite effectuée par cette méthode fournit d'excellents résultats.

Sur l'analyse des ferrosiliciums,

Par M. H. Cantoni.

L'analyse des ferrosiliciums industriels, riches en silicium, présente certaines difficultés, en raison de ce qu'ils sont inattaquables par les acides.

Le composé FeSi, étudié particulièrement par MM. A. Carnot et Goutal (1) résiste à l'action des acides dilués, à l'abri de l'air; mais il est vivement attaqué par les solutions alcalines, même fort étendues, en fournissant un dégagement d'hydrogène et une solution de silicate.

Le siliciure bimétallique Fe^2Si, étudié par M. Lebeau (2), est inattaquable par AzO^3H étendu ou concentré, à froid ou à chaud; HCl le dissout, au contraire, assez facilement, surtout s'il est porphyrisé. Les solutions alcalines concentrées ne l'attaquent qu'à chaud. On le rencontre dans les ferrosiliciums industriels renfermant de 10 à 20 p. 100 de silicium. M. Chalmot (3) a étudié les ferrosiliciums riches en silicium (40 à 50 p. 100 de Si); ces produits seraient constitués par un mélange de deux composés définis, répondant aux formules Fe^3Si^2 et $FeSi^2$, insolubles dans les acides.

On a pu séparer de ces ferrosiliciums riches (60 et 80 p. 100 de Si) les composés FeSi et Fe^2Si par l'action successive et prolongée de HCl et SO^4H^2 (5 p. 100). Tout porte à croire que ces ferrosiliciums ne renferment que les composés décrits par M. Chalmot.

Le ferrosilicium finement pulvérisé est mélangé à du peroxyde de sodium; le tout est fondu à petit feu dans une capsule de cuivre; au bout de quelques minutes, toute la masse, qui était, au préalable, jaunâtre, devient noire et fond complètement; à la fin de l'opération, la capsule est refroidie brusquement, de façon à détacher le culot formé, et on laisse le tout séjourner pendant un certain temps dans l'eau distillée.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1.240.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 583.
(3) *American chemical Journal*, t. XVIII, brevets n° 602.975 et 602.976.

On lave la capsule à l'eau chaude ; on acidifie par HCl, puis on évapore à siccité, jusqu'à départ complet de tout l'acide ; on répète deux fois l'opération, et l'on dose la silice d'après la méthode habituelle ; le cuivre, provenant de l'attaque de la capsule par le peroxyde de sodium, est éliminé à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré, dans la solution acide ; dans le filtratum, on sépare ensuite le fer, le manganèse, etc.., par les méthodes usuelles.

La désagrégation par le peroxyde de sodium se fait très rapidement et sans aucun inconvénient, si l'on chauffe légèrement le mélange de 0 gr. 5 à 0 gr. 6 de ferrosilicium avec 7 à 8 gr. de peroxyde de sodium.

Il suffit, dans certains cas, d'amorcer simplement la réaction en chauffant de côté la capsule au commencement de l'opération ; la désagrégation se continue d'elle-même.

On a employé de préférence les capsules de cuivre à celles de nickel, le cuivre exempt de fer se trouvant facilement dans le commerce. Elles sont, en outre, moins attaquables par le peroxyde de sodium : une capsule de nickel de 50 cc. de capacité, pesant 35 gr. 327, a perdu 0 gr. 016 après qu'on y avait désagrégé un ferrosilicium contenant 80 p. 100 de silicium, tandis qu'une capsule de cuivre de 38 gr. 212, de même capacité et de même force, n'a perdu que 0 gr. 009. L'opération a duré dans les deux cas 20 minutes.

En outre, par un simple courant d'hydrogène sulfuré, le cuivre attaqué est séparé des autres métaux, tandis que, pour séparer ces derniers du nickel, il faut opérer par redissolution.

On a appliqué cette méthode de désagrégation à l'analyse de ferrosiliciums contenant 28, 50, 60 et 80 p. 100 de silicium. La silice obtenue, lavée à l'eau régale, était parfaitement blanche ; en la chauffant avec de la fleur de soufre, on a constaté qu'elle ne contenait ni fer ni cuivre.

L'avantage qui résulte de l'emploi de cette méthode est la rapidité avec laquelle le ferrosilicium est désagrégé.

(Fait au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève).

Procédé de dosage du bleu de Prusse,

Par M. Ch. Coffignier.

En 1902, j'ai signalé l'action dissolvante des mélanges d'alcools gras et d'HCl sur le bleu de Prusse (1). Plus récem-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. 27, p. 696.

ment (1), j'ai repris l'étude de l'action de l'eau sur ces solutions particulières et j'ai été conduit à établir le procédé de dosage décrit dans le présent travail.

Préparation du mélange dissolvant. — Les mélanges à volumes égaux d'acide chlorhydrique et des différents alcools gras peuvent être employés indifféremment. Je me suis arrêté au mélange d'alcool propylique et d'acide chlorhydrique, à cause de la solubilité dans l'eau de cet alcool et du bas prix auquel on peut se le procurer. Je prépare le mélange au moment de l'employer.

Attaque. — J'attaque 2 gr. du corps dans lequel je veux doser le bleu de Prusse par 100 cc. de dissolvant, dans un verre de Bohême de forme haute, pour éviter les projections. Une légère ébullition suffit pour dissoudre le bleu en un temps assez court, variable naturellement avac la richesse du produit soumis à l'analyse. Au début de l'attaque, le liquide devient vert ; il s'éclaircit peu à peu, et l'on obtient une solution dont la couleur varie du jaune pâle au jaune-brun plus ou moins foncé, selon qu'elle renferme plus ou moins de bleu ; on reconnaît très nettement la fin de l'attaque en agitant légèrement et en examinant la partie insoluble (dans le cas où la charge n'est pas attaquée).

Si la charge est passée en solution avec le bleu (cas du carbonate de chaux et de l'amidon, par exemple), il suffit de précipiter toute la solution ou un volume connu. Si la charge est restée inattaquée, on filtre ; on recueille 100 cc. dans un ballon jaugé et l'on précipite.

Précipitation. — Il suffit d'ajouter de l'eau distillée pour précipiter la totalité du bleu. La difficulté que j'ai rencontrée, dès le début, a été la filtration. Après le second lavage à l'eau, le bleu ne veut plus descendre, et il est impossible, malgré plusieurs passages au filtre, d'obtenir un liquide filtré parfaitement incolore. J'ai essayé l'usage de doubles filtres, ainsi que l'adjonction d'une quantité de sulfate de baryte, sans obtenir de meilleurs résultats.

J'ai réussi à filtrer, sans aucune perte, en me plaçant en milieu alcoolique dès le second lavage.

Le bleu étant précipité, on le laisse se rassembler au fond du vase ; on fait un premier lavage à l'eau distillée et les suivants à l'alcool, jusqu'au moment où le liquide surnageant ne présente plus de réaction acide ; on recueille le bleu sur un filtre taré ; on sèche à l'étuve au-dessous de 100 degrés et l'on pèse.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 391.

Remarques. — L'attaque est facile, sauf dans le cas où l'on rencontre de l'alumine parmi les impuretés. Il faut alors prolonger l'ébullition et prendre une plus grande quantité de liquide dissolvant.

Voici les résultats que j'ai obtenus, en opérant sur des mélanges complexes, renfermant, en outre du bleu de Prusse, du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du kaolin, de l'alumine et de l'amidon.

Numéros	Quantité de bleu introduite	Quantité retrouvée
1	70 p. 100	69.80 p. 100
2	60 —	60.30 —
3	50 —	50.20 —
4	27.50 —	27.45 —
5	15 —	14.80 —
6	12.50 —	12.30 —
7	7.50 —	7.45 —
8	3 —	2.70 —

On aura avantage, lorsqu'on sera en présence de produits contenant une petite quantité de bleu, comme les bleus charrons par exemple, à attaquer 5 ou 10 gr. par le même volume de dissolvant.

Les solutions riches précipitent par l'adjonction d'une faible quantité d'eau, mais il n'en est plus de même pour les solutions à faible teneur.

Voici les chiffres que j'ai obtenus pour les quantités d'eau nécessaires à la précipitation de 50 cc. de solutions à divers titres :

Richesse des solutions	Centimètres cubes d'eau nécessaires
0.1 p. 100	79
0.2 —	46.5
0.3 —	26.5
0.4 —	23.5
0.5 —	20.5
0.6 —	17
0.7 —	14.5
0.8 —	12.5
0.9 —	11
1 —	8
1.5 —	5.5
2 —	2.5

A titre d'indication, voici les résultats obtenus avec un bleu charron commercial :

Humidité	0.22
Insoluble	94.82
Bleu de Prusse	4.30
	99.34

L'exactitude de ces résultats est très acceptable, si l'on considère que le sulfate de baryte naturel, qui constitue l'insoluble, contient toujours un peu de sulfate de chaux et d'oxyde de fer.

Unification des méthodes de dosage de la potasse,

Par M. D. Sidersky.

Parmi les diverses méthodes proposées pour le dosage de la potasse, il n'en existe que deux qui puissent être recommandées en vue de l'unification internationale, d'abord, parce qu'elles ont été l'objet d'un contrôle minutieux, et ensuite parce que, bien suivies, elles fournissent des résultats concordants.

Ces deux méthodes, d'une valeur égale, consistent à précipiter la potasse, soit à l'état de chloroplatinate de potassium, soit à l'état de perchlorate de potasse ; ces deux combinaisons sont insolubles, toutes deux, dans l'alcool à haut degré et peuvent, par conséquent, être séparées facilement des autres composants. Toutefois, dans l'une comme dans l'autre méthode, il faut, au préalable, éliminer l'acide sulfurique, ce qui complique le dosage de la potasse.

Le dosage de la potasse par le platine consiste, en général, à évaporer au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, la solution aqueuse du chlorure de potassium, légèrement acidulée par l'acide chlorydrique, en présence d'un excès suffisant de chlorure de platine ; après précipitation, le chloroplatinate est réduit en poudre et lavé à l'éther ou à l'alcool à haut degré. D'après nos observations, il est indifférent de se servir de l'un ou de l'autre de ces deux liquides, le chloroplatinate de potassium étant insoluble aussi bien dans le premier que dans le second, tandis que les autres bichlorures de platine s'y dissolvent très bien, à la condition que l'excès de chlorure de platine soit suffisant.

Après avoir été soigneusement lavé, puis séché à 130 degrés, le chloroplatinate de potassium peut être pesé. Certains chimistes préfèrent réduire ce sel par les moyens appropriés et peser ensuite le platine métallique obtenu par précipitation. L'opération étant bien conduite, on obtient des résultats également bons dans les deux manières d'opérer, que nous avons décrites en détail dans notre ouvrage *Analyse des engrais*, notamment en parlant des méthodes officielles françaises.

La seule question que le Ve Congrès international de chimie avait à discuter et à résoudre était celle des facteurs d'analyse, au sujet desquels il règne une certaine incertitude, provenant des différences dans les nombres représentant le poids atomique du

platine. Avec l'ancien poids atomique Pt = 197.18 (O = 16), on arrive aux facteurs d'analyse ci-après :

$K^2PtCl^6 \times 0.1931 = K^2O$
$\text{—} \quad \times 0.3056 = 2KCl.$
$\text{—} \quad \times 0.3571 = K^2SO^4$
$Pt \quad \times 0.4767 = K^2O.$

tandis qu'au nouveau poids atomique 194.8 (O = 16) se rapportent les facteurs ci-dessous :

$K^2PtCl^6 \times 0.1941 = K^2O$
$\text{—} \quad \times 0.3071 = 2KCl.$
$\text{—} \quad \times 0.3589 = K^2SO^4$
$Pt \quad \times 0.4841 = K^2O$

Or, de nombreux collègues ont reconnu que les résultats obtenus avec les facteurs basés sur le nouveau poids atomique sont inexacts, ce qui a été souvent prouvé, d'ailleurs, par l'analyse de mélanges synthétiques. Ce fait a été constaté, pour la première fois, par Frésénius (Voir Frésénius, *Analyse quantitative*, 6e édition, Brunswick, 1877-87, 2e Vol. page 706.) ; l'éminent maître de la chimie analytique a recommandé, pour doser le chlorure de potassium, de multiplier le poids du K^2PtCl^6 par le facteur 0, 3056, ayant trouvé trop élevé le facteur 0.3069 (qui correspond au poids atomique assigné au platine par Seubert). Les chimistes des gisements de potasse de Stassfurt ont fait, à de nombreuses reprises, la même remarque, sans toutefois en donner une explication quelconque. C'est en raison de ce même fait que notre collègue M. Vivien, de Melun, avait invité le Congrès des chimistes à faire connaître son avis sur la question du poids atomique du platine. En ce qui nous concerne, nous considérons comme exacts les facteurs établis par Frésénius après de minutieuses recherches, et nous avons été d'avis qu'il était du devoir du Congrès de Berlin de les recommander comme tels. Notre opinion n'est nullement en contradiction avec le poids atomique actuellement attribué au platine, attendu que le chloroplatinate de potassium n'est jamais précipité à l'état absolument pur.

Rappelons, à ce sujet, les observations présentées par notre collègue M. Lacombe, au Congrès de Paris, en 1900 (*Comptes rendus du 4e Congrès international de chimie appliquée*, 1er vol. p. 135). Il fut prouvé par ce chimiste que le chloroplatinate de potassium renferme toujours, après lavage, un peu de sulfate de baryum, qui fait attribuer au bichlorure un poids trop élevé.

Lorsqu'on adopte les chiffres de Frésénius et qu'on préfère

terminer le dosage par la réduction du platine, on multiplie naturellement par 0.4767 le poids du platine réduit.

La deuxième méthode de dosage de la potasse est le procédé au perchlorate de potasse de Schloesing. Il consiste à évaporer au bain-marie, après avoir éliminé les sulfates comme d'habitude, la solution de potasse avec une fois et demie son volume d'acide perchlorique ; cette quantité est nécessaire pour obtenir la décomposition ; on lave le résidu avec l'alcool additionné de 0,2 p. 100 d'acide perchlorique, puis avec un peu d'alcool pur ; on fait ensuite sécher et l'on pèse ; on multiplie le poids par 0,34 pour avoir K^2O et par 0.5382 pour avoir KCl. Cette méthode est très facile à appliquer et donne des résultats exacts.

En conséquence, nous avons eu l'honneur de proposer au dernier Congrès de chimie de recommander au même titre les deux méthodes, de même que l'adoption, dans le procédé au platine, des facteurs établis par Frésénius et employés par les chimistes de Stassfurt.

(Rapport présenté au *Ve Congrès international de chimie appliquée de Berlin*, 1903).

Appareil de laboratoire pour entraînement à la vapeur,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

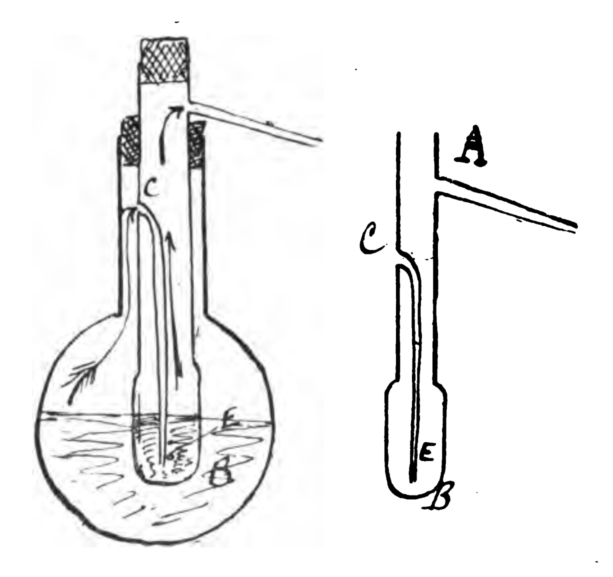
L'entraînement à la vapeur est une opération courante dans les laboratoires de recherches, mais le montage et le démontage des appareils est long.

J'ai imaginé un petit appareil très simple et d'une conduite extrêmement facile, qui me paraît pouvoir rendre des services dans les laboratoires.

Il se compose uniquement d'un tube AB, ouvert en A et portant un léger renflement en B, de façon à pouvoir contenir une trentaine de centimètres cubes de liquide ; l'appareil doit être construit de telle sorte qu'on puisse le faire passer par le col d'un ballon ordinaire de 1 litre ; on lui donne donc de 14 à 18 millimètres de diamètre ; le tube doit avoir environ 30 centimètres de hauteur ; à 18 centimètres de l'extrémité inférieure du tube B, on soude intérieurement un tube CF, dont l'extrémité intérieure ouverte E vient déboucher à 4 ou 5 millimètres du bas du tube AB vers B, l'extrémité C étant ouverte à l'extérieur comme l'indique la figure ; enfin, on soude également en A, à 18 ou 20 millimètres de l'ouverture, un tube droit ouvert, tel que ceux dont sont munis les ballons rectificateurs.

Pour se servir de cet appareil, on y introduit de 15 à 30 cc. du liquide à soumettre à un entraînement à la vapeur ; on ajoute, à l'extrémité supérieure, un réfrigérant, et l'on introduit le tube dans un ballon en verre au col duquel on le fixe par un bouchon ou par un anneau de caoutchouc.

On a introduit au préalable dans le ballon le liquide dont les vapeurs doivent servir à l'entraînement et on le porte à l'ébullition sur un bec de gaz ; les vapeurs produites, ne trouvant pas d'autre issue que le petit tube CF, s'échappent par celui-ci et viennent barbotter dans le liquide situé en B, déjà chauffé à l'ébullition par conductibilité, puis s'élèvent dans le tube droit AB, maintenu à la température de l'ébullition par la gaine de vapeur qui l'entoure extérieurement, et viennent se condenser dans le serpentin réfrigérant, en provoquant l'entraînement désiré.



La conduite de ce petit appareil est donc tout à fait automatique et ne nécessite aucune surveillance de la part de l'opérateur ; il trouve son application dans un grand nombre de circonstances.

Je signale en particulier son application au dosage de l'acidité volatile des vins et des boissons fermentées. Pour effectuer de tels dosages dans un vin, par exemple, il suffit d'en introduire 25 cc. dans l'ampoule du tube, de saturer l'acidité par un excès de potasse et de chasser l'alcool par le passage de la vapeur

pendant quelques minutes ; on ajoute ensuite un excès d'acide phosphorique, et l'on fait passer la vapeur pendant un quart d'heure environ, en recueillant le liquide de condensation, qu'il suffit de titrer avec une solution alcaline.

Burette à remplissage et à affleurement au zéro automatiques, permettant de ramener dans le flacon le liquide n'ayant pas servi (1),

Par M. Alvergniat-Chabaud.

Différents appareils, tels que ceux de Berlemont, Pellet, Dupré, offrent chacun certains avantages que nous avons cherché à réunir dans notre burette.

Nous y parvenons en employant un robinet à deux voies, percées à 120° et pouvant mettre alternativement la burette en communication avec le tube d'écoulement inférieur servant au dosage ou avec le flacon contenant le réactif.



La montée du liquide se fait sous la pression de l'air envoyé, au moyen d'une poire en caoutchouc, par un tube latéral communiquant avec la partie supérieure de la burette. Nous avons placé dans ce tube même le suçoir, qui assure, comme dans la burette Dupré, l'affleurement au zéro, mais, comme on peut le voir, nous avons modifié la disposition de ce siphon.

Le remplissage peut se faire avec le robinet complètement fermé, ou en établissant la communication entre la burette et le flacon. On va un peu plus vite dans ce dernier cas, mais il est nécessaire de fermer le robinet au moment opportun.

La burette, une fois pleine, fonctionne comme tous les appareils de ce genre. Les dosages terminés, il suffit de tourner le robinet convenablement pour renvoyer le liquide non utilisé dans le flacon. Le lavage se fait très facilement, soit directement, soit au moyen d'un entonnoir.

(1) Modèle de M. Hubac, construit par la maison Alvergniat-Chabaud.

Nous avons surtout cherché à établir un modèle simple, qui, tout en rendant les services qu'on demande aux appareils similaires, soit d'un prix relativement abordable. Dans ce but, nous n'avons pas, dans la burette simple, fait jauger le volume qui résulte de l'écoulement complet de la burette, c'est-à-dire qu'elle n'est pas à déversement automatique. Cet avantage, qui n'est appréciable que dans certains cas particuliers, peut facilement être obtenu dans notre burette. Ce n'est qu'une affaire de graduation ne nécessitant aucune modification de l'appareil.

Recherche de l'albumine dans les urines acides à milieu alcalin,

Par M. Renault.

Il est généralement admis que les urines doivent leur acidité au phosphate acide de soude et que ce phosphate maintient en dissolution de l'acide urique et de l'oxalate de chaux.

Cette combinaison est facilement détruite par l'acide acétique, qui en précipite l'acide urique et l'oxalate.

Ces urines se divisent : 1° en urines franchement acides; 2° en urines acides à milieu alcalin.

Les urines franchement acides ne se troublent pas à l'ébullition; leur dépôt, quand elles en ont, est formé par des urates, associés ou non avec l'acide urique et l'oxalate de chaux.

Les urines acides à milieu alcalin se troublent à l'ébullition; ce trouble disparaît par l'acide acétique, et, lorsqu'elles ont un dépôt, on peut y trouver à la fois des urates et du phosphate ammoniaco-magnésien.

Ces deux sortes d'urine ont un caractère commun : elles se troublent par l'acide acétique à froid ou à chaud.

Il en résulte que, si l'on cherche de petites quantités d'albumine dans ces urines et qu'on soit obligé d'employer l'acide acétique (1), on ne peut savoir si le trouble obtenu est dû à l'albumine, à l'acide urique, à l'oxalate de chaux ou à un mélange quelconque de ces substances.

Pour éviter cet inconvénient, il est nécessaire de détruire l'association du phosphate acide de soude et de l'acide urique.

Dans la pensée de n'introduire dans l'urine aucune substance étrangère, j'eus recours à la congélation ; mais je m'aperçus que, si ce procédé éliminait beaucoup d'urates, il ne détruisait pas l'association visée, au moins dans la plupart des cas.

(1) Dans les urines à milieu alcalin on est obligé d'employer l'acide acétique pour vérifier la qualité du trouble qui se produit.

Je cherchai donc à détruire cette union par un procédé n'ayant aucune influence sur l'albumine, si elle existait.

Dans ce but, j'ai employé une solution saturée de sous-carbonate de soude.

L'expérience a été faite sur sept types principaux :

N° 1. Urine très acide, sans dépôt ;

N° 2. Urine acide, avec dépôt abondant d'urates ;

N° 3. Urine acide, avec léger dépôt d'urates ;

N° 4. Même urine que le n° 3, additionnée de 4 gouttes d'un liquide pathologique albumineux par 200 cc. (liquide pleural) ;

N° 5. Même type que le n° 2 ; le dépôt contient, en plus, du phosphate ammoniaco-magnésien ;

N° 6. Urine acide, avec léger dépôt d'urates et de leucocytes ;

N° 7. Urine acide, très trouble, avec dépôt très abondant de leucocytes (urine purulente).

Toutes ces urines ont été traitées de la même manière.

Dans un tube, j'en ai mis une certaine quantité avec un morceau de papier de tournesol rouge, et j'ai ajouté goutte à goutte de la solution de carbonate de soude, jusqu'à virage bien marqué du papier. L'urine, devenue trouble, a été filtrée jusqu'à limpidité parfaite et recueillie dans deux tubes, dont l'un servait de témoin ; le contenu d'un des tubes a été acidulé par l'acide acétique au dixième et chauffé.

Les résultats ont été :

N° 1. Traces d'albumine ;

N° 2. O ;

N° 3. O ;

N° 4. Albumine ;

N° 5. O ;

N° 6. Albumine ;

N° 7. Albumine et nucléo-albumine.

Sans l'emploi de cette méthode, on aurait pu conclure à la présence de l'albumine dans les nos 2, 3 et 5, qui n'en contenaient pas.

L'examen microscopique faisait prévoir la présence de la nucléo-albumine dans le n° 7. Le traitement par le sous-carbonate de soude l'a démontré avec évidence. Le n° 6 aurait dû en contenir également, mais elle était sans doute en si petite quantité que la réaction n'était pas sensible.

Le tableau ci-après rend compte des différentes opérations et de leurs résultats :

	URINES FILTRÉES							URINES TRAITÉES par le CARBONATE DE SOUDE						
N°s DES URINES	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
Ebullition	traces	traces	0	traces	traces	traces	traces	traces (1)	traces (1)	traces (1)	traces (1)	traces (1)	traces (1)	traces (1)
Acide acétique à froid	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	0	0	0	0	0	0	traces (2)
Acide acétique et ébullition	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	0	0	traces	0	traces	traces

A propos de la note de M. E. Pozzi-Escot « Dosage de l'alcool par la méthode de Nicloux dans les solutions très diluées »,

Par M. Maurice Nicloux.

Je connaissais la première note critique de M. Pozzi-Escot; parue dans les *Annales de chimie analytique* en 1902 (page 11); j'avais pensé ne pas avoir à y répondre; j'étais convaincu que M. Pozzi-Escot aurait l'occasion de consulter soit les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, soit le *Bulletin de la Société chimique*, dans lesquels j'ai indiqué maintes fois les sources bibliographiques concernant mon procédé de dosage de l'alcool et que, à la lecture de celles-ci, puis de mes travaux, il ferait de lui-même *motu proprio* la rectification nécessaire; en effet, tout ce qu'il dit est, au fond, ce que j'ai moi-même dit, écrit et publié dans toutes mes recherches sur cette question.

Mais voilà que paraît la seconde note de M. Pozzi-Escot, qui est, en la détaillant, la répétition de la première, preuve indéniable que vraiment M. Pozzi-Escot, même à la veille de la rédaction d'une note critique, néglige complètement la bibliographie, même celle concernant l'auteur qu'il incrimine.

Je me vois donc forcé, cette fois, de demander l'hospitalité des *Annales* pour mettre les choses au point.

(1) L'urine étant alcaline, elle se trouble nécessairement par l'ébullition.
(2) Trouble dû à la nucléo-albumine.

Comme je viens de le dire, je ne puis contredire M. Pozzi-Escot, lorsqu'il reproche à ma méthode de mettre en jeu une réaction qui n'est pas spécifique de l'alcool éthylique. Voici quelques-uns de mes textes.

On lit dans le *Bulletin Soc. ch.* (1897, 3e. s., t. XVII, p. 455) à propos du dosage de petites quantités de glycérine : « Ce dosage « de l'alcool (éthylique) ne constitue, d'ailleurs, qu'un cas parti- « culier ; un grand nombre de composés organiques à fonction « réductrice ou simplement oxydables peuvent donner la même « réaction et, par suite, être dosés d'une façon analogue » ; dans le même Recueil : *Dosage de l'alcool méthylique*, de *l'aldéhyde formique*, *de l'acide formique* (1897, 3e s., t. XVII, p. 839), je m'exprime dans les termes suivants : « Cette réduction (du bichro- « mate par l'alcool éthylique) pouvant théoriquement se produire « avec tous les composés à fonction réductrice ou simple- « ment oxydables, j'ai songé à l'étendre à quelques com- « posés dont le dosage en petites quantités peut présenter un « certain intérêt, à savoir : l'alcool méthylique, l'aldéhyde for- « mique et l'acide formique. J'ajoute, et c'est là un inconvénient « du procédé, que tous ces corps, pour être dosés exactement, « doivent être seuls dans les solutions à analyser, un grand « nombre de matières organiques étant susceptibles de donner « la même réaction ; en revanche, si ces causes d'erreur sont « éliminées, le dosage de très petites quantités est d'une exacti- « tude que ne peut donner actuellement aucun autre procédé ».

Voilà donc, exposés par moi-même à la Société chimique, en 1897, les avantages aussi bien que les inconvénients de ma méthode.

Et M. Pozzi-Escot, en 1902 et en 1904, me fait affirmer que l'aldéhyde ne réduit pas le bichromate et *découvre*, en 1904, que l'alcool méthylique se comporte de façon identique à l'alcool ordinaire !

Ceci se passe de tout commentaire :

De plus, en lisant la partie de mes travaux concernant la technique du dosage, M. Pozzi-Escot aurait vu que j'ai toujours spécifié nettement les proportions relatives de solution à analyser et d'acide sulfurique à employer, et ainsi il ne se serait pas placé dans les conditions tout à fait artificielles qui sont décrites dans sa note et qui ne présentent ainsi qu'un intérêt théorique.

On trouvera, dans mon travail d'ensemble intitulé : *Recherches sur l'élimination de l'alcool dans l'organisme. Détermination d'un alcoolisme congénital* (1 vol. 68 p , O. Doin, éditeur, Paris, 1900)

tous les détails techniques et toute la bibliographie concernant ma méthode de dosage de l'alcool. A l'heure actuelle, c'est par centaines, voire même par milliers de fois que cette méthode a été utilisée en chimie physiologique, aussi bien par moi-même que par d'autres auteurs français et étrangers, tant elle répondait dans ce domaine à une véritable nécessité. C'est le meilleur éloge qu'on pouvait en faire. Il me suffit amplement.

Je puis extraire, de l'ouvrage que je viens de citer, pour les nombreux lecteurs des *Annales*, la technique du dosage, qui présente quelques très petits changements avec celle parue dès l'origine (1896).

Je rappelle le principe de la réaction :

Si l'on ajoute à chaud du bichromate de potasse successivement et en très petite quantité à une solution alcoolique diluée, en présence de l'acide sulfurique, la réduction du bichromate est, à un moment déterminé, accompagnée d'un changement de teinte; en effet, dès que l'alcool est complètement oxydé, le bichromate n'entre plus en réaction, et, ce point atteint, un très petit excès de bichromate, grâce à la puissance de sa coloration, communique à la teinte vert-bleu franche du sulfate de sesquioxyde de chrome une teinte jaunâtre, *véritable virage* qui, indiquant la limite de la réaction, va pouvoir être utilisé pour le dosage.

Voici le mode opératoire :

Dans un tube à essai, on introduit 5 cc. de la solution alcoolique (au maximum à 1 p. 500); on ajoute dans ce même tube 0 cc. 1 ou 0 cc. 2 d'une solution de bichromate de potasse à 19 gr. par litre (cette quantité est ordinairement trop faible), puis de l'acide sulfurique *pur à 66° Baumé*; la solution s'échauffe très fortement, et, lorsque la quantité d'acide est suffisante (4 cc. 5 à 6 cc.), on voit le virage s'effectuer; le bichromate est décoloré; on revient à la burette, et l'on verse alors peu à peu le bichromate dans le tube, en ayant soin d'agiter et de chauffer très légèrement à l'ébullition, entre chaque addition de bichromate, et cela, jusqu'au moment où la teinte passe du vert-bleu au vert-jaune persistant; on note alors le volume de bichromate employé.

Si les solutions contiennent plus de 2 cc. d'alcool p. 1.000, ce qu'on reconnaît facilement, car il faut plus de 2 cc. de bichromate pour avoir la teinte vert-jaunâtre persistante, on étend de manière à ramener la teneur en alcool au-dessous de 2 cc. p. 1.000, proportion pour laquelle la différence de teinte est la plus facile à apprécier.

J'ai dit qu'on notait le volume de bichromate qui a donné la teinte vert-jaunâtre. Elle représente déjà presque exactement la teneur en alcool. Par conséquent, à la rigueur, 5 cc. suffiraient pour le dosage (1).

Toutefois, je conseille, pour avoir une certitude absolue et pour obtenir la confirmation du chiffre précédent, s'il y a lieu, de terminer ainsi :

On reprend 5 cc. du liquide alcoolique ; on y ajoute, en une seule fois, la quantité de bichromate correspondant au premier essai, moins 1/10 de cc. ; on ajoute de l'acide sulfurique et l'on fait bouillir pendant un instant ;

Le contenu du tube devra être vert-bleu.

On répète la même opération sur 5 autres cc. du liquide, auxquels on ajoute la quantité de bichromate correspondant au premier essai avec 1/10 de cc. en plus.

Le contenu du tube devra être vert-jaune.

S'il en est ainsi, le dosage est terminé, le chiffre noté au premier essai est exact.

Si le contenu du tube est encore vert-bleu, on ajoute 1/10 de cc. de bichromate, et le virage au vert-jaune s'éffectue ; on note alors le chiffre, qui devient supérieur de 1/10 de cc.

Le calcul est alors extrêmement simple.

Soit *n* le nombre de centimètres cubes ou fractions de centimètre cube (compris forcément entre 0 et 2) indiqué par la burette pour obtenir la teinte vert-jaunâtre, on aura :

$$\text{Alcool absolu en cc. par cc. de la solution} = \frac{n}{1000} \ (n \text{ exprimé en cc.})$$

Pour les teneurs en alcool plus faibles que 1 cc. p. 1000, il vaut mieux dédoubler la liqueur de bichromate à 19 gr. par litre et en faire une solution à 9 gr. 5 par litre ;

Je crois pouvoir conseiller, surtout à ceux qui débutent dans ces dosages, l'emploi de 6 paires de tubes témoins, chaque paire étant constituée par une dilution d'alcool dans l'eau contenant une quantité d'alcool inférieure à 2 p. 1000.

On prendra, par exemple, des dilutions d'alcool à 2, 1.5, 1, 0.8, 0.5, 0.2 p. 1000, pour lesquelles il faudra respectivement 2, 1.5, 1, 0.8, 0.5, 0.2 de bichromate de potasse à 19 gr. par litre, afin d'obtenir la teinte vert-jaunâtre; pour les dilutions égales à 1 p. 1000 ou inférieures à 1 p. 1000, et si l'on emploie la solu-

(1) Cette manière de conduire le dosage de l'alcool par mon procédé comme un dosage alcalimétrique ou autre est due à MM. Béhal et François (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mai 1897).

tion de bichromate à 9 gr. 5 par litre, la quantité de cette solution sera double, et deviendra 2, 1.6, 1 et 0.4.

Pour obtenir la teinte vert-bleu, il faudra respectivement 1.9, 1.4, 0.9, 0.75, 0.45, 0.15 de bichromate à 19 gr. par litre, et, pour les dilutions égales à 1 p. 1000 ou plus faibles, 1.5, 0.90, 0.3 de bichromate à 9 gr. 5 par litre.

Au moment où l'on effectue le dosage de l'alcool dans la solution à analyser, on compare la teinte vert-jaunâtre du tube dans lequel s'est produite la réaction avec le tube témoin dont la teneur est la plus voisine. On obtient ainsi, avec toute la rigueur désirable, la valeur de la teinte vert-jaunâtre choisie comme limite.

La proportion d'alcool, cela est de toute évidence, est toujours donnée par le chiffre de bichromate lu sur la burette.

L'ensemble de l'opération demande quelques minutes.

L'erreur relative que comporte la méthode est d'environ 5 p. 100 ; elle peut être moindre entre des mains exercées.

L'erreur absolue est de l'ordre du dix millième de cc. d'alcool pour les dilutions comprises entre 2 et 1 p. 1000 ; du vingt millième de cc. pour les dilutions plus faibles que 1 p. 1000.

Détermination indirecte de la matière grasse dans le lait,

Par M. le Dr A. Steinmann, de Genève.

Dans le numéro de mars 1904 des *Annales de chimie analytique*, p. 92, M. Pierre propose, pour la détermination de la matière grasse du lait, une méthode indirecte; celle-ci est basée sur le fait que, connaissant la densité du lait et son résidu sec, on peut en déduire, par le calcul, à l'aide d'une formule relativement simple, la quantité de matière grasse du lait

Fleischmann, dans son livre *Lehrbuch der Milchwirtschaft*, publié en 1893, p. 329 (1), donne déjà cette même formule, avec une très légère variante (2). Il en a tiré deux autres relations, qui permettent de trouver, par le calcul, le résidu sec ou la densité, lorsqu'on connaît deux des trois facteurs : densité, résidu sec et matière grasse. Il faut ajouter que Fleischmann n'a pas expressément proposé sa formule pour la détermination indirecte de la matière grasse.

(1) Bremen, Verlag von In. Heinsius Nachfolger.
(2) Voir cette formule dans les *Annales de chimie analytique*, *1898*, p. 360.

Malgré la simplicité relative des diverses équations de Fleischmann, les calculs qu'elles nécessitent entraînent une perte de temps, surtout lorsqu'il s'agit d'analyses en série, comme c'est le cas dans beaucoup de laboratoires ou de grands établissements laitiers ; c'est ce qui conduisit M. le Dr Ackermann, de Genève, à imaginer un petit appareil qui permet d'effectuer tous ces calculs en quelques secondes. Ce calculateur automatique, dont j'ai déjà donné la description dans ce même *Recueil* (1), n'est autre chose qu'une machine à calculer, en forme de disque, établie de manière à résoudre instantanément l'une ou l'autre des formules de Fleischmann.



L'appareil se compose de deux disques concentriques, dont le plus petit, muni d'une flèche, porte une graduation indiquant les densités du lait de 1,020 à 1,037 ; sur le pourtour du grand disque, sont disposées deux échelles, dont l'une, intérieure, porte le pourcentage de matière grasse, tandis que la graduation extérieure indique le résidu sec jusqu'à la seconde décimale.

Il suffit, par une rotation convenable du disque intérieur, de mettre en regard le degré correspondant à la densité du lait avec celui représentant la teneur en matière grasse. La flèche indique alors le résidu sec du lait. Inversement, pour trouver la matière grasse, connaissant le résidu sec et la densité, il suffit de mettre la flèche sur la graduation indiquant le résidu trouvé, et l'on voit immédiatement, en regard de la densité, la quantité de matière grasse cherchée.

En ce qui concerne cette dernière détermination, je disais textuellement dans l'article cité : « Il est, par exemple, très « facile, connaissant le résidu sec d'un lait et sa densité, de « trouver, sans dosage, la quantité de beurre contenue dans le « lait. *L'exactitude ne dépend que de la précision de la détermination*

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898,* p. 253.

« *des deux premiers facteurs* ». Il paraît donc certain que M. Pierre n'a pas eu connaissance de cette publication lorsqu'il a proposé sa méthode de dosage indirect de la matière grasse du lait.

Dosage iodométrique du fer à l'état ferrique,

Par M. A. HOLLARD.

La méthode de dosage iodométrique du fer à l'état ferrique de MM. Namias et Carcano, publiée dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 mai 1904 (p. 178), a été trouvée et publiée par nous bien avant ces messieurs [Voir *Comptes rendus du IVe Congrès de chimie appliquée*, t. III, p. 215, et *Principes scientifiques de la chimie analytique d'Ostwald* (traduction), p. 133, note 2]. Au chloroforme, que nous avons d'abord expérimenté, nous avons substitué le sulfure de carbone, qui permet à la réaction d'être terminée en une demi-heure, tandis qu'avec le chloroforme elle n'est achevée qu'au bout de douze heures.

Nous sommes persuadé que MM. Namias et Carcano ignoraient notre travail, d'autant que celui-ci est présenté, dans les *Comptes rendus du Congrès*, à propos de l'analyse des impuretés du cuivre industriel, et que, dans le *Traité d'Ostwald,* il ne se trouve mentionné que dans une note.

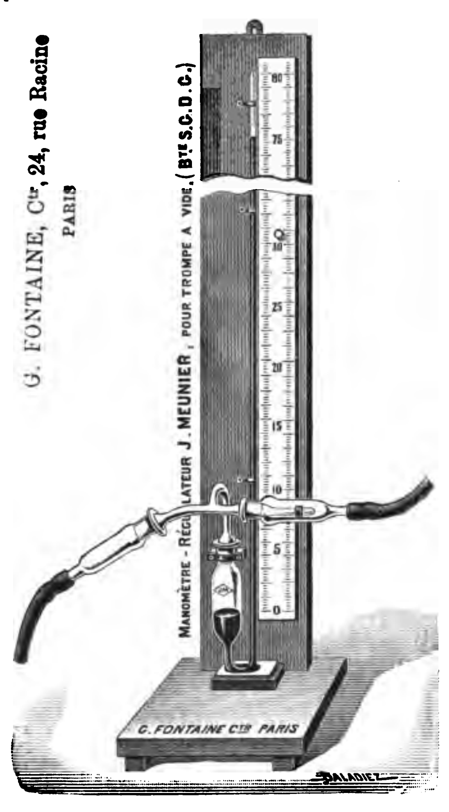
Dosage du tungstène dans l'acier,

Nous recevons de M. E. Kuklin, à Lyswa (Russie), une réclamation de priorité relativement au procédé de dosage du tungstène dans l'acier qui a été publié dans le dernier numéro de ce Recueil (*Dosage du tungstène dans l'acier*, par Krahn, *Annales de chimie analytique,* 1904, p. 147). M. Kuklin a publié ce procédé de dosage au commencement de cette année (voir *Stahl und Eisen*, 1904, p. 27, et *Chemiker Zeitung Repertorium*, n° 3, p. 37).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Appareil destiné à régulariser le fonctionnement des trompes à vide. — M. J. MEUNIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 19 mars 1904, p. 693). — Cet appareil se compose d'une pièce de verre à 3 branches, dont la tubulure A s'adapte à l'ouverture d'un baromètre à siphon ; la bran-

che B sert à le relier au récipient dans lequel on fait le vide et la branche C à la trompe ; dans cette dernière branche, on a soufflé en D un petit orifice, qui est recouvert d'un bandeau de caoutchouc ; lorsque la trompe fait le vide dans la tubulure C, l'air du récipient soulève le bandeau D et s'échappe par la trompe ; si le débit d'eau faiblit ou bien si l'on ferme le robinet de la trompe, la pression atmosphérique applique le bandeau contre l'orifice, et l'appareil se ferme ainsi automatiquement, en conservant la pression acquise et indiquée par le baromètre.



Lorsque l'opération est terminée, pour effectuer le démontage de l'appareil, on ferme le robinet de la trompe, et, la pression atmosphérique étant rétablie dans la tubulure C, on enlève celle-ci sans effort. Pour rétablir la pression atmosphérique dans le récipient, on agit légèrement sur le bandeau.

Séparation du chrome et du vanadium. — M. P. NICOLARDOT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 28 mars 1904). — L'auteur effectue cette séparation en déplaçant le chrome à l'état d'acide chlorochromique ; il suffit, pour cela, de traiter. dans un ballon bien sec, un mélange de chlorures, de chromates et de vanadates alcalins anhydres par SO^4H^2 tenant en dissolution un peu d'anhydride sulfurique. La réaction dégage, au début, une quantité de chaleur suffisante pour qu'il soit inutile de chauffer; on facilite, d'ailleurs, le dégagement du chlorure de chromyle en faisant le vide au moyen d'une trompe, puis en chauffant vers la fin avec une lampe à alcool ; les dernières vapeurs sont balayées par un courant d'air sec. A cause de l'éner-

gie de l'attaque, un peu de vanadium est entraîné mécaniquement ; pour le retenir, il suffit de placer, à la suite du ballon, un petit laveur contenant quelques gouttes de SO^4H^2. L'acide qui sert à l'attaque doit contenir un peu d'anhydride, afin d'éviter que le chlorure de chromyle soit décomposé en partie par l'eau qui prend naissance pendant la réaction.

Mode opératoire. — Le composé renfermant du chrome et du vanadium est fondu avec un mélange de chlorate de potasse (4 parties) et de carbonate de soude (1 partie), ou avec un grand excès de chlorate de potasse seul ; s'il y a une petite quantité de fer et de manganèse, on les sépare par les procédés ordinaires. Les sels alcalins sont concentrés, desséchés, puis fondus ; le creuset est lavé complètement en y fondant du chlorate de potasse jusqu'à absence de coloration. S'il n'y a pas de fer, on peut fondre directement le mélange dans le petit ballon qui servira à l'attaque.

A la suite du ballon, on place un petit laveur renfermant quelques gouttes de SO^4H^2, puis un flacon renfermant une solution de soude étendue, où barbottent les gaz dégagés pendant la réaction ; le tout est relié à une trompe.

L'appareil est balayé par un courant d'air sec, puis on introduit, par un tube à entonnoir, quelques gouttes de SO^4H^2 renfermant un peu d'anhydride sulfurique ; la réaction commence aussitôt ; dès qu'elle paraît se calmer, on met en marche la trompe ; on introduit encore quelques gouttes de SO^4H^2, et on laisse l'air ou HCl entrer bulle à bulle ; on chauffe doucement le ballon et enfin le laveur, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges ; en quelques minutes tout est terminé.

Il ne faut pas chauffer trop fort ; une température de 60 degrés est suffisante ; on vérifie que tout le chrome a été entraîné en traitant au bain-marie le contenu du ballon et du laveur par le sulfite de soude, puis par l'ammoniaque en excès. Le précipité d'oxyde de chrome, s'il est abondant, retient encore du vanadium ; il est traité de même. Le vanadium peut être séparé du premier coup, si l'opération est bien conduite. Pour le doser, on ajoute un peu d'alcool à la liqueur ; on maintient au bain-marie, jusqu'à ce que tout l'alcool ait été chassé, et l'on titre au moyen du permanganate de potasse. La présence du molybdène ne gêne pas pour ce dosage volumétrique

Séparation à l'aide de l'oxyde ferrique condensé. — Si le composé qui renferme le vanadium et le chrome contient aussi une grande quantité de fer (ferrochromovanadium, fers, aciers, etc.), on peut séparer le chrome et le vanadium plus simplement encore.

Le composé est attaqué par HCl ; la solution est oxydée par AzO^3H ou par l'acide chlorique, puis évaporée au bain-marie en présence d'un grand excès d'HCl ; dans ces conditions, la plus grande partie de l'acide est chassée, et il se forme un précipité

d'oxyde ferrique condensé retenant les métalloïdes, tandis que les métaux restent en solution.

Le chrome, qui est très facilement oxydable, peut former de l'acide chromique et passer, à l'état de traces, avec le précipité d'oxyde de fer condensé ; on peut éliminer ces traces de chrome en ne dépassant pas la température du bain-marie et en arrosant le dépôt ferrugineux, avant le traitement par l'eau chaude, avec quelques gouttes d'alcool dilué ; après ébullition de la solution tenant en suspension le précipité, on ajoute du sulfate d'ammoniaque ; tout le chrome passe en solution ; le vanadium reste intégralement dans le précipité ferrique, d'où on le sépare par un lavage à l'ammoniaque d'abord, puis par des fusions avec les sels alcalins, pour en enlever les dernières traces. Le vanadium est dosé volumétriquement.

Carbonate de soude falsifié avec le sulfate de soude. — M. DUFOUR (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de février 1904. — Depuis longtemps, on a falsifié le carbonate de soude en l'additionnant de sulfate de soude, mais il semble que, en ce moment, cette fraude se produise sur une plus grande échelle. Ce mélange est vendu sous un nom de fantaisie ou sous le nom de *cristaux sulfatés*. Certains échantillons renferment jusqu'à 87 p. 100 de sulfate de soude ; le plus souvent, la proportion est de 40 à 70 p. 100.

Pour reconnaître cette fraude, il suffit de traiter le mélange par l'acide acétique, qui dissout le carbonate de soude et laisse indissous le sulfate de soude.

Dosage, par cyanimétrie, du chlore et du brome libres ou actifs. M. G. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux,* 1904, p. 65). — La méthode cyanimétrique indiquée précédemment par l'auteur (1) permet de déterminer aisément le brome et le chlore libres ou sous la forme dite active qu'ils présentent dans les hypobromites et les hypochlorites.

Dans certains cas (milieu très alcalin), où les procédés classiques de Gay-Lussac, de Penot ou de Mohr sont inapplicables, le dosage de ces halogènes se fait très aisément par l'emploi combiné ou isolé de solutions titrées de cyanure de potassium et d'azotate d'argent ; il repose sur les faits suivants :

Le chlore et le brome libres transforment les cyanures alcalins en chlorure et bromure de cyanogène, d'après les équations :

$$KCAz + 2Cl = KCl + ClCAz$$
$$KCAz + 2Br = KBr + BrCAz$$

(1) *Annales de chimie et de physique* (7e série), t. VI, 1895.

suivant une réaction analogue à celle que Fordos et Gelis ont indiquée pour titrer, à l'aide de l'iode, l'acide cyanhydrique libre ou combiné.

Dans le cas des hypochlorites et des hypobromites, le cyanure est transformé en un mélange de cyanate et de chlorure ou de bromure de cyanogène (1), dont l'odeur irritante est caractéristique.

Or, ni les cyanates alcalins, ni les chlorures et bromures de cyanogène ne contractent, en milieu ammoniacal, avec l'azotate d'argent, de combinaisons doubles analogues à celles que fournissent, dans ces conditions, les cyanures.

Par suite, si, dans un excès de solution de cyanure de potassium de titre connu, on ajoute du chlore ou du brome libre, un hypochlorite ou un hypobromite, la baisse de titre du liquide résultant, par rapport à la liqueur argentique, indique la quantité d'halogène libre ou *actif* qu'on a fait intervenir dans la réaction. Dans la pratique, on met, dans un vase à saturation de 250 à 300 gr., 10 cc. de cyanure de potassium N/10 (2), un volume *v* d'eau chlorée ou bromée, de solution d'hypochlorite ou d'hypobromite connu, mais insuffisant pour transformer la totalité du cyanure ; on ajoute 10 gouttes d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium, 10 cc. d'ammoniaque et suffisamment d'eau pour obtenir un volume d'environ 100 cc. ; on verse, dans le mélange, de l'azotate d'argent N/10, jusqu'à opalescence faible, mais persistante. Si l'on emploie ainsi *a* cc. de liqueur argentique, la valeur 10 — *a* représente la quantité de cyanure N/10 transformée par les halogènes.

Or, d'après les équations précédentes, et sachant que la solution cyanurée équivalente à la liqueur argentique N/10 renferme, par litre, 2/10 de molécule de cyanure de potassium, 1 cc. de cette solution équivaut à $\frac{4}{10.000}$ d'atome de chlore ou de brome libre ou actif, soit 0 gr. 0142 de chlore et 0 gr. 0320 de brome. Il en résulte que les valeurs $(10 - a) \times$ 0 gr. 0142 et $(10 - a) \times$ 0 gr. 032 indiquent les quantités de chlore ou de brome libre ou actif existant dans le volume mis en œuvre *v* des produits halogénés analysés.

En voici un exemple :

10 cc. d'eau de Javel, additionnés de 10 cc. de cyanure de potassium N/10, d'iodure de potassium, d'ammoniaque et d'eau, comme il est dit plus haut, ont absorbé, pour présenter le louche

(1) On sait que, dans certaines circonstances (cas de l'acétone par exemple), les hypochlorites et les hypobromites agissent par substitution chlorée ou bromée, en même temps qu'augmente l'alcalinité du milieu.

(2) L'expérience apprend que, pour avoir des résultats constants, il est nécessaire de verser les solutions halogénées dans le cyanure et non inversement.

indicateur final, 5 cc. 5 d'azotate d'argent. Il y a donc eu 10 — 5,5 = 4 cc. 5 de cyanure N/10 transformés, ce qui correspond à :

$$4,5 \times 0 \text{ gr. } 0142 \times 100 = 6 \text{ gr. } 39 \text{ de chlore actif par litre.}$$

9 cc. 9 du même hypochlorite oxydent, en présence de l'indigo ou du bromure de potassium comme indicateurs, 20 centimètres cubes de liqueur de Gay-Lussac, soit $\frac{20 \times 1.000}{9,9} = 2$ litres 02 ou $2,02 \times 3$ gr. $17 = 6$ gr. 40 de chlore actif par litre, chiffre identique au précédent.

Pour les essais rapides, on peut opérer par cyanimétrie directe de deux façons :

1° Dans un vase à saturation, on prend 10 cc. de cyanure de potassium N/10, et l'on verse de l'eau bromée goutte à goutte, jusqu'à coloration jaune persistante, ou, s'il s'agit d'eau chlorée, on ajoute d'abord quelques cristaux de bromure de potassium, et l'on verse la solution chlorée jusqu'à teinte jaune : soit *a* cc. de solution bromée ou chlorée ainsi employés.

Le calcul étant du même ordre que précédemment, les valeurs

$$\frac{320}{a} \text{ ou } \frac{142}{a}$$

indiquent, toutes réductions faites, la proportion pondérale de brome ou de chlore contenue dans un litre des liquides essayés.

S'il s'agit des hypochlorites ou des hypobromites alcalins, il est préférable d'ajouter, à un volume connu *v* de ces liqueurs, une goutte de permanganate de potassium (1) à 1 ou 2 p. 100, qui servira d'indicateur, et du cyanure de potassium N/10 jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte verte de manganate alcalin ; soit *a* cc. de cyanure de potassium N/10 ainsi employés ; les quantités $\frac{a \times 142}{v}$ et $\frac{a \times 320}{v}$ expriment les proportions de chlore ou de brome actif correspondant au litre des liquides essayés.

Recherche de la cryogénine dans l'urine. — M. COURAUD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1904). — Pour rechercher la cryogénine dans l'urine, M. Couraud a d'abord essayé la liqueur de Fehling, qui donne généralement une couleur vert-émeraude avec l'urine contenant de la cryogénine ; cette réaction est inconstante ; elle se produit parfois avec des urines normales, et elle peut faire défaut avec des urines émises après ingestion de cryogénine.

M. Couraud utilise le réactif phosphomolybdique, qui donne,

(1) A moins que, comme l'eau de Javel commerciale, ces produits ne renferment déjà suffisamment de permanganate alcalin pour être colorés en rose.

avec l'urine contenant de la cryogénine, une coloration bleue, avec teinte légèrement verdâtre provenant du mélange de la couleur bleue pure avec le jaune plus ou moins foncé de l'urine. On opère sur 10 cc. d'urine, à laquelle on ajoute de 2 à 4 gouttes de réactif.

M. Couraud est parvenu à isoler la cryogénine de l'urine; après en avoir absorbé 0 gr. 50 par jour pendant cinq jours, il a recueilli 5 litres d'urine, qu'il a traitée par l'acétate neutre de plomb, dans le but d'éliminer une partie des matériaux solides de l'urine; après filtration, il a évaporé en présence de sable siliceux lavé à l'acide chlorhydrique; il a épuisé le résidu par le chloroforme; il a évaporé à siccité la solution chloroformique, après l'avoir filtrée; il a obtenu un résidu visqueux, qu'il a repris par la ligroïne; la solution obtenue a été filtrée et évaporée dans le vide; M. Couraud a obtenu des cristaux prismatiques présentant les réactions ordinaires de la cryogénine.

M. Couraud a pu caractériser ces cristaux sous le microscope, en recourant à l'emploi de SO^4H^2 formolé, qui les colore en violet foncé, avec fluorescence verte.

Dosage de l'acide urique. — M. BRETET (*Répertoire de pharmacie*, 1904, p. 169). — Le procédé préconisé par M. Bretet est une combinaison des méthodes de Salkowski et de O. Follin. La manipulation est plus rapide que celle de Salkowski et donne des résultats aussi exacts; elle est un peu plus longue que celle de Follin, mais elle est plus précise, puisqu'elle supprime l'emploi du permanganate de potasse, dont le pouvoir oxydant est très facilement influencé par des différences, même légères, de température.

Voici la technique du procédé suivi par M. Bretet :

On commence par préparer une mixture ammoniaco-magnésienne d'après la formule suivante :

Chlorhydrate d'ammoniaque	170 gr.
Chlorure de magnésium	120 gr.
Ammoniaque à 22 degrés	200 cc.
Eau distillée, q. s. pour un litre.	

On verse, dans une capsule de porcelaine, 100 cc. d'urine filtrée; on ajoute 10 gr. de sulfate d'ammoniaque pur et 10 cc. de la mixture magnésienne ci-dessus, qui contiennent 2 cc. d'ammoniaque; on laisse en contact pendant 14 heures, en ayant soin d'agiter, pour faciliter la dissolution du sel; on verse sur un filtre sans plis; on lave à l'aide d'une solution de sulfate d'ammoniaque à 10 p. 100, dont on n'emploiera que 20 cc. en deux fois; on change le récipient; on traite le résidu, sur le filtre même, par une solution très faible de potasse (50 cc. de potasse décinormale, versée goutte à goutte et bouillante; l'urate d'ammoniaque, ou

urate ammoniaco-magnésien, selon les auteurs, bien divisé dans le précipité phosphaté, se dissout facilement ; le filtratum est reçu dans une capsule contenant 5 cc. d'HCl au 1/5 ; on lave avec 12 à 15 cc. d'eau bouillante, qui sont réunis au liquide précédent ; on évapore au bain-marie, jusqu'à réduction du volume à 10 ou 15 cc. : on ajoute quelques gouttes d'HCl, et on laisse reposer en lieu frais pendant quatre heures ; l'acide est recueilli sur un filtre double avec les précautions usuelles, lavé avec un peu d'eau légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis avec 15 cc. d'alcool à 95°. En opérant avec précaution, les eaux mères, les eaux de lavage et l'alcool réunis ne dépassent pas le volume de 40 cc. ; on dessèche à l'étuve entre 100 et 150 degrés, jusqu'à poids constant ; on pèse, et l'on ajoute au poids obtenu la correction de solubilité, à raison de 0 gr. 0045 p. 100 cc. de liquide (urine ou eaux de lavage), soit 0,007 pour 155 cc. environ.

Composition du lait de jument. — M. G. DELLUC (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1903). — D'après Gorup-Besanez, la composition du lait de jument serait la suivante, pour 1 kilogr. de lait :

Eau		904.5
Matières fixes 95.5	Matières azotées	25.3
	Beurre	13.1
	Lactose	54.2
	Sels	2.9
		1.000.00

D'après M. Delluc, la composition du lait de jument varie suivant qu'on examine le lait à une époque plus ou moins éloignée de la mise-bas. Quelques jours après la mise-bas, la proportion des sels minéraux est assez considérable (de 3 gr. 50 à 4 gr. 50), et elle diminue ensuite progressivement. Au contraire, le poids de l'extrait sec augmente et peut atteindre 117 gr. par litre. Enfin, la densité diminue, pour se rapprocher de la densité normale des laits.

D'après M. Delluc, voici quelle serait la composition moyenne du lait de jument, dont la densité serait 1,033.

Eau		924.00
Matières fixes 109.00	Matières azotées	26.80
	Beurre	14.00
	Lactose	64.70
	Sels	3.50
		1.033 00

On voit que ces résultats se rapportent, non plus à 1 kilogr. de lait, mais à 1 litre de lait. Les matières azotées ont été dosées par différence. Les cendres contiennent, en moyenne, 0,86 d'acide phosphorique.

Le colostrum de jument, dont la densité = 1,037, a la composition suivante :

Eau.		874.50
Matières fixes 162.50	Matières azotées	70.78
	Beurre	22.70
	Lactose	63.50
	Sels	5.69
		1.037.17

Les sels du colostrum contiennent 1 gr. d'acide phosphorique. On voit que, dans le colostrum, il y a la même proportion de lactose que dans le lait normal, mais le beurre, les matières azotées et les sels sont plus abondants.

Recherche de l'acétone dans l'urine. — M. VOURNAZOS (*Bull. de la Soc. chimique* du 5 février 1904, p. 137). — L'auteur emploie, pour effectuer cette recherche, une solution d'iode dans la méthylaniline ou l'aniline. Ce réactif, agissant sur des traces d'acétone en milieu alcalin, provoque la formation d'iodoforme, qui donne, en présence de l'amine, de l'isocyanure de méthyle (méthylcarbylamine), facilement reconnaissable à son odeur caractéristique. La sensibilité de cette réaction est de 1/100.000.

L'alcool, le chloroforme et l'acide lactique donnent la même réaction; on doit donc, d'abord, s'assurer que l'urine n'en renferme pas.

A 10 cc. d'urine filtrée, on ajoute 1 cc. d'une solution de soude caustique au 1/10; on filtre et l'on ajoute au filtratum 1 cc. du réactif suivant, préparé au moment d'en faire usage.

Iode	1 gr.
Iodure de potassium	0 gr. 5
Méthylamine	5 gr.
Eau	50 cc.

L'urine, additionnée de réactif, est portée à l'ébullition ; si elle contient de l'acétone, l'odeur fétide de l'isonitrile ne tarde pas à se développer.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination de l'opacité, de la coloration des liquides et de la richesse de solutions colorées au moyen du diaphanomètre. — M. J. KONIG (*Zeits. für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1904, p. 130). — Pour éviter les inconvénients des colorimètres, qui exigent, pour cha-

que essai spécial, la constitution d'un nouvel étalon, l'auteur a fait établir un appareil qui permet d'évaluer la coloration ou l'opacité d'un liquide par la mesure de sa translucidité pour la lumière blanche et de ramener ces évaluations à une unité fixe. L'appareil nommé *Diaphanomètre* est construit par Krüss, de Hambourg.

Théoriquement, la translucidité d'un liquide ne peut être déterminée que pour les différentes régions du spectre; la variation de l'épaisseur de la couche de liquide traversée par la lumière produit une modification de la couleur des rayons, attendu que les liquides qu'on a généralement à analyser n'exercent pas d'absorption homogène, mais agissent diversement sur les différentes régions du spectre. Au lieu de la décomposition spectrale, on peut se contenter, en pratique, de l'interposition de verres colorés. Le verre rouge est particulièrement propre à cet usage, et les variations que peuvent causer les faibles différences des verres rouges du commerce sont sans influence appréciable ; mais la mesure dans le rouge seul ne suffit pas ; il faut encore faire, comme dans le photomètre de Wéber, une observation avec un verre vert. Ici les lectures sont moins commodes qu'avec le verre rouge, car le verre vert est moins bon et monochromatique. On obtient ainsi deux valeurs ; pour en déduire la translucidité pour la lumière blanche, on emploie la table de Wéber pour les mensurations photométriques des différentes sources de lumière.

Pour mesurer la translucidité, on utilise simplement des verres fumés, qui, pratiquement, possèdent une régularité suffisante d'absorption des différentes couleurs. On emploie plusieurs de ces verres, généralement 4, dont la translucidité a été exactement établie. La hauteur du liquide est réglée pour que sa translucidité soit rendue équivalente à 1, 2, 3 ou 4 verres fumés ; cette hauteur est toujours ramenée à une dimension fixe, soit 10 mill. pour les colorations et opacités moyennes, 5 mill. pour les intensités plus fortes et 100 millim. pour les liquides très clairs.

La disposition du diaphanomètre repose, comme celle du colorimètre Duboscq, sur l'emploi de tubes plongeurs et sur la comparaison par un prisme Lummer-Brodhun. L'éclairage est donné par une glace dépolie et la lumière diffuse. Le cylindre de gauche contient une colonne de liquide qui a toujours 10 millim., et qui est retranchée des hauteurs à mesurer dans le cylindre droit. Au-dessus du cylindre gauche, on interpose les verres fumés en nombre variable suivant la nature du liquide à examiner. Le verre 0 possède une translucidité de 90 p. 100 et n'est employé que pour les liquides très clairs : chacun des 4 autres verres absorbe 50 p. 100 ; la translucidité est donc de 25 p. 100 pour 2 verres superposés, 12,5 p. 100 pour 3 et 6,25 p. 100 pour 4.

Devant l'oculaire, se trouve un registre pour introduire le verre rouge ou le verre vert.

Lorsque les cylindres sont garnis de liquide, on place le verre rouge dans l'oculaire, puis on interpose les verres fumés en nombre suffisant pour que la bande moyenne du champ de vision paraisse plus claire que les parties externes ; on fait alors varier la hauteur du liquide jusqu'à égalisation de l'intensité des plages, et on lit la division sur l'échelle.

L'auteur a appliqué cette méthode à la détermination de la quantité de différents précipités tenus en suspension, tels que l'argile, l'hydroxyde ferrique, le sulfure de fer et l'albumine. Les résultats obtenus ont toujours été en relation constante avec les quantités d'éléments insolubles. Il a également essayé l'appareil avec les liquides colorés ; les résultats sont peu satisfaisants pour les colorations jaunes, comme celle donnée par l'acide picrique, mais, pour les solutions d'iode, pour le vin et pour la bière, les résultats concordent.

Le diaphanomètre peut être employé comme un colorimètre ordinaire, en supprimant les verres colorés et fumés.

E. S.

Dosage des sulfures et des haloïdes. — M. W. FELD (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 708). — Nous avons analysé précédemment un travail de W. Biltz (1) sur le même sujet ; le procédé indiqué par cet auteur peut donner des résultats exacts, à condition d'opérer exactement comme il l'indique ; on peut cependant craindre qu'une partie du chlorure d'argent ne se transforme en sulfure pendant le traitement du mélange sur le filtre par l'hyposulfite de sodium, surtout à la fin, lorsqu'on lave avec la solution chaude ; un autre inconvénient du procédé est la détermination indirecte des haloïdes à l'état de sulfure et son inefficacité lorsque, avec les sulfures, il y a d'autres combinaisons du soufre, ce qui est le cas le plus fréquent.

La séparation quantitative des sulfures et des haloïdes est simple lorsqu'il n'y a pas d'autres combinaisons du soufre. On distille l'hydrogène sulfuré à l'aide du sulfate de magnésium dans un courant d'acide carbonique, et on le recueille dans une solution titrée d'iode ; après distillation de l'hydrogène sulfuré, on précipite de la façon ordinaire, à l'état de combinaisons argentiques, les haloïdes restés en solution ; si l'on ne veut pas doser les haloïdes directement, on peut les précipiter avec les sulfures par une solution argentique, amener à un volume connu, et, sur une partie de la solution, titrer l'argent en excès ; le mélange restant (précipité et solution) est distillé dans un courant d'acide carbonique avec HCl et de la tournure d'aluminium ; la réduction du sulfure d'argent en argent et hydrogène sulfuré se produit très bien, et ce dernier est recueilli dans une solution d'iode. La diffé-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 221.

rence entre l'argent total et l'argent combiné au soufre donne l'argent combiné aux haloïdes.

Détermination des sulfures, des hyposulfites et des haloïdes. — On n'a que rarement des sulfures seuls en présence des haloïdes ; presque toujours il y a aussi des polysulfures et des hyposulfites. Pour la séparation des composés du soufre, l'auteur renvoie à un travail publié dans le *Journal für Gasbelenchtung* (1903, p. 604) ; le soufre du polysulfure est transformé, au moyen du cyanure de potassium, en sulfocyanure et dosé comme tel.

Pour doser la totalité du soufre existant sous forme de sulfures et de composés faiblement oxydés, on distille dans un courant d'acide carbonique avec HCl ou SO^4H^2 et de l'aluminium, et l'on recueille l'hydrogène sulfuré dans l'iode.

Pour doser les haloïdes, on fait bouillir une certaine quantité de la substance avec de l'oxyde de mercure ; les composés du soufre sont précipités à l'état de sulfure de mercure ; si la solution est alcaline, on ajoute du sulfate de magnésium, jusqu'à transformation de l'alcali libre en sulfate, avec précipitation de composés magnésiens basiques. Dans la solution séparée des combinaisons du soufre, on dose les haloïdes à l'état d'halogènes d'argent.

Le traitement par l'oxyde de mercure ne doit pas se faire en présence de sels ammoniacaux, car le précipité contiendrait des composés ammoniaco-mercuriques ; dans ce cas, on déplace d'abord l'ammoniaque en faisant bouillir avec de la magnésie ; si, dans cette opération, il se dégage des composés sulfurés, cela n'a pas d'importance, car ceux-ci sont dosés sur une prise d'essai spéciale. E. S.

Dosage rapide du mercure. — M. B.-F. HOWARD (*Pharmaceutical Journal*, 1904, I, p. 88). — Ce procédé s'applique aux chlorures et aux oxydes. Dans une capsule de 100 cc., on pèse de 5 à 8 gr. de sel ; on y ajoute environ 5 cc. par gr. d'acide hypophosphoreux à 1.136 ; on chauffe au bain-marie ; le mercure est réduit en globule métallique, qui est lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et enfin séché dans le vide. Cette méthode ne donne pas de bons résultats avec les iodures de mercure.

A. D.

Dosage électrolytique de l'or. — MM. F. M. PERKINS et W. C. PROBBLE (*Engineering and mining Journal*, 1904, p. 553). — Les auteurs utilisent le sulfocyanure double d'or et d'ammonium. Avec un courant de 0,2 ampère par décimètre carré, le dépôt de 0 gr. 05 à 0 gr. 08 d'or est complet en 5 ou 6 heures.

Avec un courant de 0,4 à 0,5 ampère, 1 heure et demie à 2

heures sont suffisantes. La présence d'un peu de persulfate permet de diminuer considérablement le voltage.

Les auteurs ont fait aussi quelques expériences dans le but de déterminer le meilleur moyen pour redissoudre l'or déposé. L'eau chlorée ou l'eau bromée réussissent, mais agissent lentement. Les auteurs recommandent une solution à 2 p. 100 de cyanure de potassium, contenant un peu d'eau oxygénée ou de sulfate d'ammoniaque.

Dans ces conditions, une ou deux minutes suffisent à redissoudre le dépôt d'or. P. T.

Dosage de la chaux. — M. Ch. E. RUEGER (*Engineering and mining Jour.*, 1904, p. 688). — L'auteur signale les erreurs qui peuvent se produire dans le dosage de la chaux de certains silicates, en présence de l'alumine. Il donne, comme exemple, l'analyse d'une scorie cuivreuse provenant des fours à cuve de Butte-City (Montana).

Cette scorie présentait la composition suivante :

SiO^2	45,64	p. 100
FeO	20,60	—
Fe^2O^3	1,20	—
Al^2O^3	7,12	—
CaO	21,78	—
Cu	0,36	—
As	0,03	—
Zn	0,66	—
MgO	0,93	—
S	0,22	—
$Na^2O + K^2O$	1,08	—
H^2O	0,24	—
	99.86	

Dans le but de contrôler le dosage de la chaux, dans une telle scorie, les séparations de l'aluminium et du fer furent opérées des diverses façons suivantes et donnèrent les résultats ci-dessous :

	CaO p. 100	Erreur p. 100
1° Précipitation par l'ammoniaque	19,65	2,13
2° Double précipitation par l'ammoniaque.	20,19	1,59
3° id. id.	20,26	1,52
4° Précipitation à l'acétate basique	20,89	0,89
5° Précipitation à l'ammoniaque, puis à l'acétate basique	21,81	

Afin d'éviter l'erreur provenant de la présence possible des terres rares, dans la méthode à l'acétate basique, chaque filtratum provenant d'une séparation à l'acétate est rendu ammo-

niacal, porté à l'ébullition, puis filtré avant la détermination de la chaux.

Dans certains silicates ne contenant que très peu d'alumine ou n'en contenant pas, une double précipitation à l'ammoniaque est suffisante pour éliminer toute la chaux. P. T.

Stérilisation de l'eau. — MM. PATERNO et GINGOLANI (*Archiv. de farmacol. expériment.*, 1903, p. 427). — L'addition de 1/500.000 de tachiol (fluorure d'argent) produit une stérilisation complète de l'eau. L'eau à laquelle on ajoute ce sel se trouble nettement par suite de la formation d'un sel d'argent insoluble, mais la limpidité est parfaite après 24 heures de repos. La quantité d'argent restant en solution ne dépasse pas un milligr. par litre, quantité absolument inoffensive. Le procédé est économique et ne demande pas d'installation spéciale. Le tachiol est employé en solution à 1/100. 2 gr. à 2 gr. 5 de ce sel suffisent pour stériliser un mètre cube d'eau.

Dosage de l'alcool éthylique. — M. S. BURGARSKY (*Chemiker Zeitung*, 1904 n° 2). — L'auteur a institué un procédé de dosage de l'alcool éthylique qui repose sur la réaction connue ci-dessous :

$$C^2H^5OH + 2Br^2 + H^2O = C^2H^4O^2 + 4HBr.$$

L'alcool est transformé intégralement en acide acétique. A froid, cette réaction a lieu très lentement, mais, à 80 degrés, elle peut être totale en deux heures. Au bout de ce temps, on chasse l'excès de brome par ébullition, et l'on titre l'acide bromhydrique produit suivant la méthode de Volhard ; on calcule ensuite l'alcool d'après la réaction ci-dessus.

Ce procédé permet, dit l'auteur, d'apprécier exactement des dilutions alcooliques à 0,5 et même à 0,1 p. 100. C. F.

Réactions de l'héroïne (*Pharmaceutische Rundschau*, 1903, p. 690). — Le chlorhydrate d'héroïne donne, avec les sels alcalins. des précipités, mais généralement pas avec les sels neutres ou acides. Les solutions étendues ne donnent pas de précipité avec le chlorure mercurique, mais un excès de solution concentrée de ce sel provoque la formation d'un précipité blanc. Les solutions qui ne sont pas trop étendues précipitent par le chlorure d'or et le chlorure de platine. L'héroïne diminue la fluorescence de la quinine par l'acide sulfurique.

Elle empêche la réaction du bichromate de potasse sur la strychnine, lorsqu'elle est en quantité suffisante. Elle réduit le permanganate de potasse et donne, avec l'acide nitrique, une coloration jaune faible, qui passe au vert lentement à froid, plus rapidement à chaud. C. F.

Dosage de l'aldéhyde cinnamique. — M. J. HANUS (*Zeits. f. Unters. d. Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 817). — L'hydrazide de l'acide oxalique, que W. Kerp et K. Unger ont préparée et nommée *semioxamazide*, donne. avec l'aldéhyde cinnamique. une semioxamazone qui se présente sous l'aspect d'une masse blanche volumineuse. insoluble dans les dissolvants ordinaires et qui forme, après dessiccation, une poudre blanche, qu'on peut sublimer en petites aiguilles fondant à 274 degrés, en se décomposant partiellement. Dans une fiole d'Erlenmeyer, on pèse une quantité déterminée d'aldéhyde (environ 0 gr. 1), à laquelle on ajoute de l'eau et qu'on émulsionne ; on verse dans l'émulsion environ une fois et demie la quantité d'acide dissoute dans l'eau chaude ; on ferme la fiole, et l'on agite fortement ; au bout de 2 à 5 minutes, le mélange commence à se troubler, et, en agitant de nouveau, les flocons d'azone se réunissent ; après 24 heures, durant lesquelles on agite encore plusieurs fois. le liquide limpide, qui n'a plus l'odeur d'aldéhyde, est passé sur un creuset de Gooch garni d'amiante, et la partie insoluble est lavée à l'eau froide ; le précipité est séché à 105 degrés pendant 4 à 5 heures, jusqu'à poids constant ; le facteur 0,6083 donne la quantité d'azone évaluée en aldéhyde.

Pour analyser l'huile de cannelle, on en pèse 0 gr. 15 à 0 gr. 2, qu'on répartit dans 85 cc. d'eau ; on ajoute 0 gr. 25 à 0 gr. 35 de semioxamazide dissoute dans 15 cc. d'eau chaude, et on laisse reposer pendant 24 heures. en agitant périodiquement ; on termine comme il a été dit ci-dessus.

Pour doser l'aldéhyde dans l'écorce de cannelle, on pèse 5 à 8 gr. de celle-ci pulvérisée, et on l'humecte avec 100 cc. d'eau ; l'essence est entraînée en faisant passer un courant de vapeur, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 400 cc. de distillatum ; ce dernier est épuisé trois ou quatre fois par l'éther ; les solutions éthérées sont réunies dans une fiole d'Erlenmeyer, et le dissolvant est chassé en chauffant au bain-marie à 60-70 degrés ; à l'huile jaunâtre qui reste comme résidu on ajoute 0 gr. 25 de semioxamazide dissoute dans 15 cc. d'eau chaude, et l'on termine comme il a été dit plus haut. E. S.

Dosage de l'aldéhyde formique. — M. C. KLEBER (*Pharmaceutical Review*, 1904, p. 94). — *Réactif.* — Dans la solution commerciale de bisulfite de soude, ajouter de la soude à l'alcool jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux ; diluer cette solution avec une quantité d'eau suffisante pour que 30 cc. neutralisent exactement 50 cc. de soude normale (indicateur phénolphtaléine).

Mode opératoire. — Mesurer 5 cc. de solution d'aldéhyde formique dans un flacon; neutraliser exactement, en présence de la

phénolphtaléine, avec quelques gouttes de soude normale ; verser ensuite. avec la burette graduée, la solution de réactif ci-dessus jusqu'à disparition de la coloration rouge qui se produit.

Avec les solutions faibles, il faut chauffer légèrement, pour savoir si la couleur rouge ne reparaît pas. 1 cc. de sulfite correspond à 5 centigr. d'aldéhyde formique. La solution titrée de bisulfite de soude se conserve assez longtemps. A. D.

Dosage de l'amidon dans la farine. — M. H. WITTE (*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1904, p. 65). — L'auteur a utilisé le procédé de Baumert et Bode, qui doit être exécuté de la façon suivante : la substance à essayer est d'abord passée sur un fin tamis ; on en prend deux prises d'essai d'un gramme, qu'on malaxe dans des béchers en porcelaine avec un peu d'eau ; les particules qui adhèrent à l'agitateur sont enlevées avec un flocon d'asbeste et un peu d'eau ; on remplit avec de l'eau ; on ferme avec un couvercle rodé, et l'on chauffe pendant deux heures dans un autoclave à vapeur à 4 atm.; après refroidissement à 100 degrés, le contenu des béchers est transvasé dans une fiole conique, dans laquelle on a mis quelques rognures de zinc, et l'on fait bouillir pendant dix minutes : la solution est amenée à 100 cc.; on filtre sur une épaisse couche d'amiante avec l'aide du vide ; les premières portions du filtratum sont rejetées ; 50 cc. du filtratum sont additionnés de 5 cc. de lessive de soude à 10 p. 100 et de 1 gr. d'amiante fine, puis on précipite par 100 cc. d'alcool à 96° ; après un court repos, on filtre sur un filtre d'amiante mis en communication avec une trompe ; on fait passer sur le précipité un mélange de 25 cc. d'alcool et de 15 cc. d'eau, puis on lave successivement avec un mélange de 25 cc. d'alcool et de 15 cc. d'eau, un mélange de 25 cc. d'alcool, 10 cc. d'eau et 5 cc. d'HCl à 10 p. 100, un mélange de 25 cc. d'alcool et de 15 cc. d'eau, 25 cc. d'alcool, enfin avec un peu d'éther ; après avoir essoré, le tube est porté à l'étuve à 120 degrés, et l'on y fait passer lentement un courant d'air séché sur SO^4H^2 ; la dessiccation est terminée en vingt minutes ; on pèse rapidement, et l'on calcine l'amidon dans un courant d'air ou d'oxygène. La perte de poids correspond à l'amidon.

Pour l'amidon de blé du commerce, on en pèse 2 gr., qu'on mélange avec quantité suffisante d'eau pour faire un volume de 250 cc.; 20 cc. de ce mélange sont additionnés de 5 cc. de lessive de soude et précipités par 120 cc. d'alcool à 96°. Les lavages sont faits avec des solutions de même concentration, c'est-à-dire avec l'alcool à 80°.

La fécule de pomme de terre doit être traitée comme l'amidon de blé, mais la pression n'est élevée qu'à 3 atmosphères 1/2.

Pour l'amidon de maïs et de riz, il faut chauffer pendant 2 heures à 4 atmosphères 1/2.

Les résultats de cette méthode concordent très bien avec ceux qu'on obtient en retranchant de 100 la somme de l'eau, de la protéine brute, de la graisse brute, de la cellulose brute, des cendres, du maltose et de la dextrine. Cette différence peut être faussée par le chiffre de la protéine brute, qui est obtenu en multipliant le poids de l'azote par 6,25. L'auteur estime que ce facteur doit être maintenu, car, si la farine contient des matières azotées qui exigent un multiplicateur plus faible, elle en contient d'autres renfermant moins de 15 p. 100 d'azote.

La dextrine a été dosée en épuisant 4 gr. de farine par de l'eau à 45 degrés ; on concentre l'extrait ; on filtre, pour séparer l'albumine coagulée ; on dessèche et l'on calcine pour tenir compte des matières minérales dissoutes ; on déduit le maltose du résultat.

Les dosages pondéraux sont toujours supérieurs de 4,24 au résultat du dosage colorimétrique de Dennstedt et Voigtländer étudié précédemment par l'auteur (1).

Cet écart n'est pas dû à la dextrine, et l'auteur n'a pu établir exactement la nature des corps qui précipitent par l'alcool sans donner de coloration bleue avec l'iode. L'auteur estime qu'on a affaire à des substances identiques aux produits se trouvant entre l'amidon et l'amylogène et qui ont été étudiés par M. Syniewski. E. S.

Fructol et werderol. — M. HOFFMANN GOLDBERG (*Apotheker Zeitung*, 1904, p. 78). — Ces deux produits sont vendus comme agents conservateurs des sucs de fruits. Le *fructol* est un liquide brunâtre. très acide ; l'acide qu'il renferme est volatil en grande partie ; l'acidité totale est de 13.98 p. 100, dont 12,51 p. 100 d'acidité volatile. Ce corps réduit le nitrate d'argent et le sublimé. D'après l'auteur, c'est une solution d'acide formique avec une petite quantité de SO^4H^2 et une substance organique, probablement du sucre.

Le *werderol* est aussi un produit qui doit ses propriétés antiseptiques à l'acide formique ; c'est un liquide rougeâtre, très acide, à odeur de framboise.

Réaction pour distinguer l'antimoniate acide de potasse de l'oxyde antimonieux. — M. A. JORISSEN (*Journal de pharmacie de Liège* de janvier 1904). — Pour distinguer l'antimoniate acide de potasse (appelé improprement oxyde blanc d'antimoine) de l'oxyde antimonieux, M. Jorissen propose

(1) *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 429.

de recourir au réactif de Nessler (solution alcaline d'iodure mercurico-potassique). On place au fond d'une capsule l'antimoniate acide de potasse à essayer, et l'on humecte ce dernier avec quelques gouttes de réactif ; le mélange ne se colore pas, tandis que, au contact de l'oxyde antimonieux, il noircit immédiatement.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel de l'orfèvre ; la garantie du titre des ouvrages d'or et d'argent, par E. Ducharne et P. Vialettes, commis principaux au Bureau de garantie de Paris. 1 volume in-16 de 358 pages, avec 85 figures, représentant 685 poinçons anciens et modernes (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 5 fr. cartonné. — Afin de sauvegarder les intérêts des personnes qui achètent des objets d'or et d'argent et pour protéger les fabricants honnêtes contre la concurrence d'industriels peu scrupuleux, le gouvernement a institué depuis longtemps un service public dont le but est de ne laisser circuler que des ouvrages ayant les titres légaux. Ce service a reçu le nom de *garantie du titre des objets d'or et d'argent* ; c'est ce qu'on appelle par abréviation : *la garantie.*

Les deux premières parties du volume de MM. Ducharne et Vialettes relatent l'histoire chronologique de la législation, de la réglementation de la garantie et la suite des poinçons en usage depuis les origines jusqu'à nos jours.

La première partie (*du* XII[e] *siècle au 19 brumaire an VI*) présente un double intérêt au point de vue de l'historique et des vieux poinçons. De nombreux ouvrages d'orfèvrerie arguent de leur ancienneté par la présence de ces antiques marques de garantie.

La deuxième partie comprend la *loi du 19 brumaire an VI* (9 novembre 1797), base de la garantie actuelle. Dans les trois premiers chapitres, on trouve, outre le texte de cette loi, tous les systèmes de poinçons qui furent mis en service pendant la période qui s'étend de l'an VI au 9 mai 1838. Bien que ces poinçons ne soient plus officiels, leur étude est nécessaire : 1° pour les particuliers, ils indiquent la période dans laquelle on peut classer la date d'origine de l'objet, la nature du métal et la garantie du titre ; 2° pour les employés vérificateurs et les commerçants, la connaissance de ces poinçons permet d'apprécier si l'objet est en règle, au regard de la garantie, pour circuler dans le commerce.

Les chapitres IV et V comprennent la dernière recense de 1838, l'établissement du système général de poinçons en usage de nos jours et les modifications partielles intervenues. Contrairement aux poinçons antérieurs à 1838, la marque de tous les poinçons supprimés ou modifiés depuis cette date est valable, et l'objet est légalement en règle et peut être mis en vente. Il est donc nécessaire de posséder complètement les sujets qui font l'objet de la deuxième partie, pour

discerner les ouvrages en règle pouvant être vendus sur le territoire français.

La troisième partie récapitule les *obligations* et *formalités primordiales* auxquelles sont astreints les *fabricants, commerçants, mont-de-piété, commissaires-priseurs des ventes publiques, exportateurs, importateurs, réimportateurs,* etc.

La quatrième partie est consacrée à l'*organisation du service,* la *jurisprudence,* les *essais.*

La cinquième partie traite des *poinçons étrangers.*

L'énergie chimique primaire de la matière vivante, par le Dr Oscar Lœw, professeur de chimie à l'Université de Tokio, avec la collaboration de Pozzi-Escot (Jules Rousset, éditeur, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris). Prix : 4 fr. — Dans le volume qu'a écrit le Dr Lœw et qu'a traduit M. Pozzi-Escot, l'auteur s'est proposé d'analyser la nature de l'énergie qu'on trouve dans les matières protéiques du protoplasma vivant. Il admet que les manifestations chimiques de la vitalité du protoplasma sont des conséquences immédiates de l'existence d'une *modification labile de l'albumine,* cette albumine servant en quelque sorte de support aux phénomènes vitaux. En d'autres termes, il existerait, pour les matières protéiques, deux formes : l'une, stable, qui représente le mieux les albuminoïdes chimiques, et l'autre, *instable, labile,* représentant les substances albuminoïdes à l'état de matière vivante et telles qu'elles se trouvent dans la cellule en voie d'évolution et de vie.

La doctrine essentielle qui découle de cet ouvrage est celle de la *labilité* ; les matériaux composant les corps vivants sont des matériaux labiles, et la différence entre un corps vivant et un corps mort est l'absence de labilité dans le dernier.

En somme, ce livre a une portée philosophique indiscutable et il contribue à combattre la doctrine vitaliste qu'admettent beaucoup de physiologistes.

Nature des diastases, par Emm. Pozzi-Escot (Jules Rousset, éditeur, 36, rue Serpente, à Paris). Prix : 3 fr. — Dans une thèse de doctorat soutenue par M. Maurice Arthus, chef de service à l'Institut Pasteur de Lille, et ayant pour titre : *Nature des diastases,* celui-ci avait prétendu que la diastase devait être considérée comme une simple propriété de la substance, c'est-à-dire comme un enzyme-propriété. M. Pozzi-Escot a écrit son livre pour réfuter cette opinion ; pour lui, la diastase ne peut être considérée davantage comme une matière vivante, ainsi que le pensent certains auteurs, et cela, parce qu'elle n'est douée ni de la faculté de reproduction, ni d'aucune des autres facultés qui caractérisent le fonctionnement des assemblages vivants. M. Pozzi-Escot envisage les diastases comme des enzymes-substances, c'est-à-dire comme des substances chimiques. Toutefois, il apporte à cette dernière théorie une modification constituant, pour ainsi dire, une théorie nouvelle, intermédiaire entre celle des enzymes-propriétés et celle des enzymes-substances. Il introduit dans ce but une notion peu connue en physiologie, celle des *corps labiles,* et il

admet que les diastases sont des substances jouissant de fonctions labiles qui leur confèrent de l'énergie cinétique.

C. C.

L'industrie de la soude, par L. Guillet, 1 vol. de 178 pages de l'Encyclopédie Liauté (Gauthier-Villars et Masson, editeurs). Prix : 2 fr. 50. — Cet ouvrage est le troisième volume de chimie industrielle publié par M. Guillet dans la collection des *Aide-Mémoire*.

Dans les deux premiers volumes, il avait décrit l'industrie des acides minéraux et celle des métalloïdes ; dans celui-ci, il aborde les composés métalliques par l'importante industrie de la soude.

L'auteur étudie, d'abord, l'industrie du chlorure de sodium, puis il décrit avec grands détails les procédés Leblanc et les procédés à l'ammoniaque donnant le carbonate de soude, ainsi que les procédés électrolytiques qui sont à peine sortis de la période d'essai.

M. Guillet donne ensuite les principaux procédés de préparation de la soude caustique. Deux chapitres sont consacrés aux industries si récentes du sodium et du peroxyde de sodium.

L'auteur a conservé à ce livre le caractère qui a fait le succès de ses études précédentes ; il a tenu à joindre au côté technique le côté économique, tout en laissant la prépondérance au premier, c'est-à-dire qu'il a examiné avec détails la situation des différentes industries se rattachant à la soude dans les divers pays, les droits de douane, les exportations et les importations, la production, etc. Ce sont là des matériaux extrêmement précieux pour les industriels et les chimistes.

The Iron and Steel Magazine. — C'est sous ce nouveau titre que paraît maintenant, mensuellement, le *Metallographist* (1898-1904) ou encore *The Iron and Steel Metallurgist and Metallographist* (janvier-mai 1904).

Avec sa fière devise

« ..... je veux au monde publier
D'une plume de fer sur un papier d'acier ».

nous ne pouvons que le féliciter du bienveillant accueil qu'il rencontre partout dans le monde savant, car, par son programme, consistant à tenir ses lecteurs au courant de tout ce qui touche la sidérurgie et la metallographie, il présente un immense intérêt pour les nombreux savants, industriels, ingénieurs et chimistes s'occupant de cette importante branche de la technologie chimique.

Prix de l'abonnement annuel. .	30 francs
Prix du numéro	3 francs

(*Il n'est pas envoyé de numéro spécimen*).

Pour les demandes de renseignements, communications et abonnements, s'adresser à M. E. Bazin, ingénieur-chimise, représentant de l'*Iron and Steel Magazine*, à Neuves-Maisons (Meurthe-et-Moselle).

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand, de Grasse. — Le n° 9 (avril 1904) de ce

Bulletin contient le compte rendu des recherches poursuivies par MM. Charabot et Hébert sur la végétation des plantes à parfums. La *Revue industrielle* donne d'intéressants renseignements sur la préparation de diverses essences. Enfin, la dernière partie est consacrée à une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours institué par l'Association berlinoise des marchands de beurre. — L'Association berlinoise des marchands de beurre a institué un concours destiné à récompenser les chimistes qui découvriront une méthode rapide, sûre et peu coûteuse, permettant de déceler, dans les beurres livrés à la consommation, la présence d'au moins 15 p. 100 de graisse de coco ou de graisse de porc, le prix de revient de l'analyse ne devant pas dépasser la somme de six marks.

Les récompenses se répartiront dans les conditions suivantes :

Prix de 3.000 marks pour l'identification du beurre de palme ou de coco dans le beurre de vache.

Prix de 1.000 marks pour l'identification du beurre de coco dans l'axonge.

Prix de 2.000 marks pour l'identification de la graisse de porc dans le beurre de vache.

Les concurrents pourront adresser leurs travaux manuscrits, jusqu'au 1er février 1905, avec les garanties d'usage, à la Chambre d'agriculture de la province de Brandebourg, Berlin, Werftstrasse, 9.

ERRATA

Dans l'article intitulé : *Dosage de la glycérine dans le vin*, par MM. Guglielmetti et Coppetti, qui a paru dans le numéro des *Annales* de janvier 1904, p. 11, lire, à la deuxième ligne : *5 gr. de sable sec lavé*, au lieu de : *10 gr. de sable sec lavé*. A la dixième ligne, lire : *et l'on rassemble le liquide*, au lieu de : *et l'on rassemble le résidu*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE ayant plusieurs années de pratique industrielle, recherche association dans laboratoire en France ou en Belgique. — Ecrire au Bureau des *Annales*, 45, rue de Turenne, Paris, aux initiales A.C.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la présence et la recherche du cadmium dans l'orfèvrerie d'argent,

Par M. L. L'Hôte.

L'orfèvrerie française est fabriquée avec un alliage d'argent et de cuivre. La loi autorise deux titres : 950 millièmes et 800 millièmes, avec une tolérance de 5 millièmes. Ces deux titres peuvent se discerner à la couleur ; tandis que le premier est blanc, le deuxième accuse une teinte légèrement jaune. Cette constatation offre plus de netteté lorsqu'on examine les touches obtenues avec les deux alliages.

Pour distinguer les deux titres, on fait également intervenir le sulfate d'argent acide (1). En déposant une goutte de réactif sur une surface fraîchement grattée de l'ouvrage au premier titre, on voit que le métal conserve son éclat ; sur le deuxième titre, la surface blanchit, en même temps que le sulfate prend une teinte opaline.

Dans ces derniers temps, plusieurs fabricants ont eu l'idée de remplacer une partie du cuivre de l'orfèvrerie au deuxième titre par une quantité déterminée de cadmium, de manière à maintenir le titre légal. Cette introduction donne de la blancheur à l'alliage et permet, à la vue, de confondre le deuxième titre avec le premier titre.

D'après Brannt, le cadmium communiquerait aux alliages d'argent et de cuivre une grande élasticité et une grande ductilité.

Il y a lieu de faire observer ici que le sulfate d'argent ne réagit pas sur cet alliage ternaire d'argent, cuivre et cadmium.

Le cadmium est un métal volatil, qui distille facilement ; il produit des vapeurs brûlant dans l'air comme celles du zinc et donnant de l'oxyde de cadmium.

Les expériences suivantes permettent de vérifier la présence du cadmium :

I. — L'alliage, passé à la coupellation, laisse, sur les bords de la coupelle, un cercle brun d'oxyde de cadmium.

(1) Ce réactif est préparé avec :

Sulfate d'argent neutre (précipité par double décomposition).	1 gr.
Eau distillée	200 c.c.
Acide sulfurique.	1 c.c.

II. — En chauffant, dans un tube bouché en *verre de Bohême*, avec le chalumeau articulé, 0 gr. 5 de copeaux additionnés de 5 gr. de plomb pauvre, il se forme, sur les parois, un sublimé brun. A l'aide d'un trait de lime et d'une perle de verre fondu, on sépare cette portion du tube, qui est placée dans un verre de montre et mouillée avec quelques gouttes d'acide sulfurique au 1/10 ; le sulfate de cadmium est caractérisé par la formation d'un précipité jaune vif après addition de sulfure d'ammonium *incolore* (1).

III. — On obtient également un dépôt métallique en chauffant des copeaux d'alliage dans la région supérieure du brûleur de Bunsen. Les fumées, condensées sur le fond d'un large tube à essais contenant de l'eau froide, forment un enduit brun.

Cet enduit, après hydratation par l'haleine, est facilement transformé en iodure blanc par l'acide iodhydrique fumant, puis en sulfure jaune par les vapeurs de sulfure d'ammonium.

Des couverts d'argent au cadmium, au deuxième titre, soumis à l'analyse, ont donné :

Argent	79,70
Cuivre	9,11
Cadmium	11,19
	100.00

On détermine le titre des ouvrages d'argent au cadmium par la méthode ordinaire de la voie humide de Gay-Lussac.

Sur l'analyse des combustibles minéraux,

Par M. E. Goutal

L'étude analytique usuelle des combustibles minéraux comporte, comme on le sait, la détermination des matières volatiles, du carbone fixe, de l'humidité, des cendres et du pouvoir calorifique.

On a déjà beaucoup étudié cette question, et il semble qu'on ne puisse plus rien ajouter ou modifier d'important aux méthodes généralement usitées aujourd'hui et tant de fois décrites (2).

J'ai eu pourtant l'occasion de constater récemment des causes d'erreurs possibles dans l'application de ces méthodes, et je

(1) L. L'Hote, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXII, p. 410.
(2) Ad. Carnot, *Traité d'analyse*, t. II. — Campredon, *Guide du chimiste métallurgiste*, etc...

voudrais, dans la présente note, les signaler aux chimistes ou ingénieurs s'occupant de ce genre d'essais.

Des sondages, effectués à différentes profondeurs dans une même concession, m'avaient procuré un certain nombre d'échantillons de houille très cendreuse, dont je devais apprécier la valeur industrielle.

Je fis, tout d'abord, les différentes déterminations sur les échantillons tels qu'ils me furent remis, en adoptant les méthodes ordinaires, le faible poids de chaque prélèvement ne permettant pas un lavage efficace par les procédés habituels pour l'élimination des schistes mélangés.

Les résultats obtenus me parurent si exceptionnels que j'eus le soupçon immédiat de leur inexactitude. Je me bornerai à signaler au hasard quelques-uns d'entre eux :

	A	B	C
Carbone fixe	47,5	61,5	56,8
Matières volatiles	12,9	16,2	10,4
Cendres	38,5	21,2	31,9
Humidité	1,1	1,1	0,9
Matières volatiles du combustible sans eau ni cendres	21,4	20,9	15,5
Pouvoir calorifique à l'obus calorimétrique	5.380 cal.	6.908 cal.	6.067 cal.
Pouvoir calorifique calculé par la formule $82C + aV$ (1)	5.275 »	6.793 »	5.864 »

On observe, tout d'abord, dans les chiffres ci-dessus, un désaccord notable entre le pouvoir calorifique fourni par le calorimètre et celui déduit du calcul basé sur les résultats analytiques d'après la formule que j'indiquais récemment. De plus, l'aspect du coke, très dur et très compact pour les échantillons A et B, nullement aggloméré pour l'échantillon C, ainsi que la détermination de sa densité apparente (0,8 en moyenne pour les deux premiers prélèvements) indiquent nettement que le pourcentage en matières volatiles que fournit l'analyse doit être trop élevé.

Dans le but de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, les divers échantillons, grossièrement broyés, furent mis en suspension, puis agités dans l'iodure de méthylène, étendu de benzène dans la proportion d'un tiers environ.

(1) E. Goutal *Comptes rendus* du 22 sept. 1902. — *Annales de chimie analytique*, *1903*, p. 1.

Les parties les plus légères, constituées par la matière charbonneuse, se séparèrent facilement par décantation et lavage au benzène. Après dessiccation à l'air libre, leur essai analytique fournit les résultats suivants :

	A	B	C
	—	—	—
Carbone fixe.	68,8	76,2	83,2
Matières volatiles	14,7	16,7	8,6
Cendres	16,4	7,1	8,2
Matières volatiles du combustible sans eau ni cendres .	17,6	18,0	9,4
Pouvoir calorifique à l'obus .	7.346 cal.	8.143 cal.	7.949 cal.
Pouvoir calorifique calculé (82 C+*a*V)	7.303 »	8.119 »	7.957 »

Ici l'accord devenait beaucoup plus satisfaisant entre les résultats calculés et les chiffres obtenus au calorimètre, et ces divers combustibles, classés par les premiers essais comme houilles à 21 et 15,5 p. 100 de matières volatiles, se trouvaient n'en contenir véritablement, d'après les dernières déterminations que 18 et 9,4 p. 100.

Notre hypothèse était donc entièrement vérifiée.

L'étude des schistes séparés par l'iodure de méthylène et lavés au benzène permit, d'ailleurs, de constater que les chiffres obtenus dans les premiers essais se trouvaient faussés par la présence des matières volatiles fournies par les schistes eux-mêmes.

Leur essai fournit, en effet, la moyenne suivante :

Carbone fixe	4,0	p. 100
Matières volatiles.	14,5	—
Cendres fixes.	81,5	—

Ainsi, l'existence de proportions importantes de cendres, dans un combustible naturel, constitue un obstacle pour une bonne détermination analytique par les procédés habituels.

Il devient indispensable, dans ce cas, d'effectuer, avant toute autre chose, une séparation basée sur les densités relatives du charbon pur et des matières minérales, à l'aide d'une liqueur lourde, composée d'iodure de méthylène additionné d'un tiers environ de son volume de benzène, en terminant par un lavage des parties séparées à l'aide du benzène pur, qui élimine rapidement toute trace d'iodure de méthylène.

Une houille ou un anthracite ainsi traité ne subit aucune altération sensible, et les résultats présentés sous la forme sui-

vante, particulièrement lorsqu'on étudie des échantillons peu volumineux et très cendreux provenant de sondages :

Carbone fixe	83,2	p. 100
Matières volatiles.	8,6	—
Cendres	8,2	—
Pouvoir calorifique.	7.949	calories
Schistes séparables par l'iodure de méthylène	21,7	p. 100

me paraissent donner des indications plus exactes et plus utiles que celles tirées de l'analyse

Carbone fixe.	56,8	p. 100
Matières volatiles. . . .	10,4	—
Cendres	31,9	—
Humidité	0,9	—
Pouvoir calorifique . . .	6.067	calories

faite sur le même échantillon non purifié par l'iodure de méthylène additionné de benzène.

J'attire l'attention sur une autre cause importante d'erreurs, dans la détermination du pouvoir calorifique des combustibles par le calorimètre.

L'oxygène comprimé, fourni actuellement aux laboratoires par les Compagnies qui le produisent par voie électrolytique, contient toujours, de l'aveu même de ces Compagnies et d'après mes essais personnels, une quantité d'hydrogèue qui dépasse parfois 2 p. 100 et se tient rarement au-dessous de 1 p. 100.

Il en résulte des excédents de 300 à 700 calories à l'unité, en opérant sur 1 gr. de combustible dans les calorimètres d'une capacité d'environ 500 cc. et sous 25 atmosphères.

Or, une simple correction, déterminée une fois pour toutes par une expérience de contrôle, faite à l'aide de la naphtaline ou d'une substance organique quelconque, de pouvoir calorifique connu, ne peut être d'aucune utilité pratique, car l'hydrogène, introduit avec l'oxygène dans le calorimètre, ne brûle presque jamais d'une façon complète, et l'apport de chaleur résultant de cette combustion incomplète *varie avec la chaleur produite par le combustible essayé* (1).

(1) Avec 1 gramme de naphtaline et dans les conditions habituelles, j'ai trouvé, en utilisant de l'oxygène contenant 1.9 p. 100 d'hydrogène, un écart de 682 calories avec le chiffre théorique ; 800 millig. de naphtaline et le même oxygène ont donné 597 calories ; 800 millig. de camphre, 549 calories ; 500 millig. de sucre, 378 calories.

D'ailleurs, la difficulté de réaliser dans le calorimètre une pression gazeuse toujours identique, en utilisant les manomètres courants, expose à l'introduction de quantités plus ou moins grandes de gaz comburant et, par la même occasion, d'hydrogène, dont le grand pouvoir calorifique rend toute correction illusoire.

Il devient donc indispensable de vérifier, à chaque renouvellement de la provision d'oxygène, la présence de produits combustibles, et particulièrement d'hydrogène (essai par la naphtaline ou procédés grisoumétriques) et de purifier l'oxygène, s'il est nécessaire, par une combustion préalable dans un tube de cuivre, chauffé sur une rampe à gaz (appareil Berthelot) (1).

Pour me résumer :

Deux causes d'erreurs doivent être évitées dans l'étude usuelle des combustibles :

1° Analyses faussées par la présence de schistes en proportion importante dans ces combustibles ;

2° Déterminations calorimétriques inexactes dues à l'hydrogène habituellement contenu dans l'oxygène employé, qui est obtenu par électrolyse.

Ces deux causes d'erreurs peuvent être évitées :

1° Par une séparation des schistes à l'iodure de méthylène benzénique ;

2° Par une purification préalable de l'oxygène à l'aide de l'appareil à combustion de Berthelot.

Sur le dosage de l'hydroxylamine par l'alun ferrique et le permanganate de potassium,

Par M. Auguste Leuba, assistant à l'Université de Genève.

Le dosage du chlorhydrate d'hydroxylamine s'opère généralement soit par voie iodométrique, soit au moyen de la liqueur de Fehling, soit aussi par les sels ferriques et le permanganate de potassium.

Les deux premières méthodes sont certainement les meilleures ; la présente note a pour but une étude critique de la troisième. Les recherches qu'elle comporte nous ont été suggérées par les mauvais résultats obtenus et observés dans un très grand nombre de dosages.

La méthode consiste, comme on sait, à réduire, en solution sulfurique, un sel ferrique — l'alun ferrique de préférence — par le

(1) *Annales de chimie et de physique* d'août 1903.

sel d'hydroxylamine à doser. Le sel ferreux obtenu est titré ensuite par le permanganate de potassium; la réaction s'effectue selon l'équation :

$$2Fe^2(SO^4)^3 + 2AzH^3OH = 4FeSO^4 + 2H^2SO^4 + Az^2O + H^2O.$$

On opère soit dans un courant d'acide carbonique, soit en présence de 1 ou 2 gr. de magnésite.

La quantité du sel d'hydroxylamine à employer est constante chez tous les auteurs consultés : 0 gr. 1 — 0 gr. 2 ; la quantité d'acide sulfurique n'entre pas en jeu ; on emploie généralement 10 à 20 cc. de SO^4H^2 au 1/5. Quant à la quantité du sel ferrique à employer et à la température à laquelle on doit opérer, les opinions varient.

Le dictionnaire de Würtz et quelques auteurs conseillent d'employer un excès d'alun ferrique ; d'autres recommandent d'en éviter même un léger excès, lequel donne lieu à une autre réaction que celle indiquée par la formule ci-dessus. Pour la température, le dictionnaire de Würtz indique celle de 80 à 90 degrés; d'autres ouvrages parlent de l'ébullition.

Nous nous sommes donc proposé de vérifier ces deux points, et nous avons obtenu les résultats suivants.

Nous avons employé les solutions suivantes :

Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 gr. 6954 par litre ; chaque opération a été effectuée sur 50 cc. de cette liqueur, soit sur 0 gr. 28277 de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Solution d'alun ferrique à 160 gr. par litre ; on a employé 50 cc. de cette liqueur, soit 8 gr. d'alun par expérience.

Solution d'acide sulfurique au 1/5, dont on a employé 25 cc.

Solution de permanganate de potasse à 5 p. 1.000 environ.

Le chauffage a été fait dans un bain-marie, maintenu pendant 1/2 heure environ à la température d'expérience, et dans lequel était plongé le ballon contenant le mélange des solutions Chaque dosage a été effectué après 3/4 d'heure de chauffe.

Voici quels ont été les résultats obtenus :

Températures	Centimètres cubes de solution de permanganate employée	Hdyroxylamine trouvée
—	—	—
26 degrés	69 cc. 0	154,98 p. 100
42 »	65 5	147,30 »
59 »	65 5	147,30 »
68 »	63 6	142,99 »
82 »	57 7	129,76 »
94 »	51 0	114,69 »
96 »	46 8	105,25 »
98 »	46 1	103,69 »
100 »	42 5	82,4 »

Chacun des nombres de ce tableau représente la moyenne de deux ou trois dosages. Le chlorhydrate d'hydroxylamine que nous avons employé était donné comme étant chimiquement pur.

Quant à la quantité d'alun ferrique à employer, les chiffres suivants montrent qu'elle paraît n'avoir aucune influence sur le dosage :

Avec	8 gr.	d'alun on a employé	42 cc.	5	de permanganate
»	16	»	42	3	»
»	24	»	42	3	»
»	32	»	42	4	»

Ces quatre expériences ont été faites à une température très voisine de l'ébullition.

Nous devons ajouter que la concentration de l'acide sulfurique et le Az^2O formé dans la réaction n'ont pas d'influence sur l'exactitude du dosage.

Comme conclusion des présentes recherches, nous pouvons admettre que le dosage de l'hydroxylamine par la méthode en question doit, pour donner des résultats exacts, être pratiqué à une température très voisine de l'ébullition, sans toutefois atteindre celle-ci. Comme cette température est assez difficile à obtenir d'une façon constante, avec les moyens de chauffage dont nous disposons, cela tend à expliquer la discordance des résultats qu'elle fournit et qui peuvent varier de 80 à 160 p. 100, comme l'indique le tableau ci-dessus. Le fait que, sans sel ferrique, l'hydroxylamine réduit déjà très fortement le permanganate à froid et beaucoup moins à chaud semble expliquer cette discordance.

La méthode au permanganate, pour le dosage de l'hydroxylamine, nous paraît donc devoir être abandonnée, et l'on doit donner la préférence aux méthodes iodométriques et par réduction de la liqueur de Fehling, méthodes courantes et très exactes.

(*Travail exécuté au Laboratoire de chimie analytique du professeur Duparc, à l'Université de Genève*).

Recherche de l'arsenic dans les glycérines brutes de savonneries,

Par MM. Vizern et L. Guillot.

Les acheteurs de glycérine se préoccupent, depuis quelque temps, de la présence de l'arsenic dans les glycérines brutes de lessives. Cette question, soulevée à diverses reprises et d'abord timidement, paraît devoir prendre aujourd'hui une importance primordiale; aussi, est-il nécessaire que les chimistes se mettent d'accord sur le mode de détermination de cette impureté.

L'arsenic est apporté aux lessives de savonneries par les acides employés à neutraliser l'excès d'alcali qu'elles contiennent toujours, et, comme on le sait, les acides commerciaux (chlorhydrique ou sulfurique) sont, de par leur fabrication, souvent très chargés de composés arsenicaux. Mais, d'autre part, ces lessives, en outre de la glycérine, tiennent en dissolution des matières organiques et des sels divers, parmi lesquels se trouvent fréquemment des composés sulfureux et sulfurés, qui viennent gêner les réactions. Aussi, les modes de recherche de l'arsenic dans ce milieu complexe manquent-ils de précision, et leur diversité fait naître journellement des difficultés préjudiciables aux transactions commerciales.

La méthode de Vulpius, Fluckiger et Siebold est parfaite lorsqu'il s'agit de déceler l'impureté dans la glycérine blanche officinale. Elle consiste à produire de l'hydrogène au sein même du liquide à essayer. L'hydrogène naissant forme de l'hydrogène arsénié, qui vient impressionner le papier au sublimé disposé sur le passage du courant.

Cette méthode n'est pas applicable directement aux glycérines contenant des composés sulfurés, et les modifications dont elle a été l'objet dans ce but ne présentent aucune exactitude.

On a proposé de traiter, au préalable, par l'iode de pareilles glycérines ; l'action de ce réactif est illusoire. Sous son influence, les sulfures déposent du soufre, qui devient hydrogène sulfuré au contact de l'hydrogène naissant, tandis que les tétrathionates provenant des hyposulfites fournissent aussi de l'acide sulfhydrique, et ce gaz teinte le papier mercuriel, de telle sorte que toutes les glycérines sulfurées, traitées par cette méthode, sont accusées fatalement de contenir des composés arsenicaux.

L'oxydation des composés du soufre et leur transformation en acide sulfurique est le but qu'on s'est aussi proposé d'atteindre, et c'est au permanganate de potasse qu'on s'est adressé, de préférence à tout autre oxydant. Les résultats contradictoires obtenus par divers manipulateurs nous ont amenés à faire les recherches que nous consignons dans la présente note et qui démontreront l'infidélité de ce réactif.

Dans un ballon de 100 cc., nous pesons 50 gr. de glycérine officinale chimiquement pure ; nous ajoutons une solution d'acide arsénieux en quantité voulue pour faire une glycérine à $\frac{1}{100.000}$ d'arsenic, et nous complétons le volume avec de l'eau distillée. Liquide A.

Dans un ballon de 100 cc., nous pesons 50 gr. de la même

glycérine pure, que nous additionnons d'acide arsénieux et d'hyposulfite de sodium, de manière à avoir une glycérine à $\frac{1}{100.000}$ d'arsenic et à 0,50 p. 100 d'hyposulfite de sodium. Cette proportion d'hyposulfite est la limite maxima admise pour les glycérines de lessives. Nous complétons le volume à 100 cc. Liquide B.

Les trois essais ci-dessous sont faits parallèlement avec les liquides que nous venons de composer :

(*a*) 10 cc. du liquide A, représentant 5 gr. de glycérine, sont placés dans un tube à essai ; nous ajoutons 2 cc. d'HCl, 1 gr. de zinc pur et un petit fragment de sulfate de cuivre pur ; le tube est ensuite recouvert d'un papier imprégné de bichlorure de mercure.

(*b*) 10 cc. du liquide B sont mis dans un tube avec 2 cc. d'HCl. Nous versons goutte à goutte et *à froid* une solution très concentrée de permanganate de potasse, jusqu'à coloration, puis nous portons à l'ébullition, et nous laissons refroidir. Enfin, comme pour (*a*), nous ajoutons zinc et sulfate de cuivre, et nous recouvrons de papier au sublimé ;

(*c*) Dans un troisième tube, nous introduisons la même quantité de liquide B et d'HCl que dans (*b*) ; nous chauffons vers 70 degrés environ, et, en maintenant cette température, nous ajoutons du permanganate jusqu'à coloration ; nous portons alors à l'ébullition ; le liquide se décolore ; nous laissons refroidir, et nous complétons comme nous l'avons fait pour les tubes (*a*) et (*b*).

Nous constatons :

Après 15 minutes :

Tube (*a*). Papier mercuriel teinté légèrement en jaune.
Tube (*b*). Rien.
Tube (*c*). Rien.

Après 30 minutes :

Tube (*a*). Le papier mercuriel a pris une teinte jaune plus accentuée.
Tube (*b*). Le liquide est devenu brunâtre ; le papier est très fortement teinté en jaune orangé, et nous percevons très nettement l'odeur de l'hydrogène sulfuré impressionnant aussi le papier à l'acétate de plomb.
Tube (*c*). Rien.

Ces essais comparatifs établissent que le permanganate de potasse doit être rejeté.

Nos recherches ont alors porté sur les divers oxydants, et nous nous sommes arrêtés finalement à l'eau oxygénée, qui nous a donné la plus entière satisfaction.

Les expériences comparatives faites comme ci-dessus nous ont montré que l'eau oxygénée, employée dans les conditions que nous allons fixer, oxyde complètement les composés du soufre et ne retarde en rien la formation de l'hydrogène arsénié.

Mode opératoire. — Dans un ballon jaugé de 100 cc., peser 50 gr. de la glycérine à essayer et compléter le volume avec de l'eau distillée; dans une petite fiole de Bohême, introduire 10 cc. de ce liquide, qui représentent 5 gr. de glycérine; ajouter 2 cc. d'eau oxygénée à 10-12 volumes, puis 2 cc. d'HCl; porter à l'ébullition et l'y maintenir pendant une minute; laisser refroidir; verser ensuite, et jusqu'à la dernière goutte, ce liquide dans un tube à essai de 20 cm. de longueur et 2 cm. de diamètre, puis ajouter un morceau de zinc pur de 1 gr. et enfin un petit fragment de quelques centigr. de sulfate de cuivre pur, destiné à amorcer l'attaque; le dégagement commence aussitôt; recouvrir le tube d'un papier au sublimé (1), qu'on fixe au moyen d'une bague de caoutchouc. Après 15 minutes, le côté du papier regardant l'intérieur du tube a pris une teinte légère jaune clair avec une glycérine contenant $\frac{1}{100.000}$ d'arsenic. Cette durée du dégagement doit être adoptée, et les glycérines brutes qui n'auraient pas fourni la réaction après 15 minutes peuvent être considérées comme suffisamment pures, sinon on serait exposé à repousser toutes les glycérines de lessives, qui plus ou moins contiennent toujours des traces d'arsenic.

La méthode que nous venons d'exposer est comparative. Il importe donc de se placer toujours dans des conditions identiques. La rapidité de la production de la teinte est fonction, non seulement de la teneur en arsenic, mais aussi de l'intensité du dégagement d'hydrogène et du volume du liquide contenu dans le tube. Ne pas se conformer strictement aux indications que nous venons de donner serait, par conséquent, risquer d'aboutir à des résultats discordants.

(1) Le papier au sublimé se prépare en imbibant du papier à filtrer avec une solution de bichlorure de mercure au 10ᵉ et laissant sécher.

Emploi de la pierre ponce pour faciliter l'incinération des matières organiques,

Par M. Duyk.

On sait combien est souvent longue et difficile l'incinération de certaines substances soit à feu nu, soit au moufle. Si l'on chauffe insuffisamment, la matière reste presque indéfiniment à l'état carbonisé et il est nécessaire de l'épuiser par l'eau, afin d'en extraire toute la matière minérale soluble, qu'on dose à part ; si la chaleur est poussée trop loin, certains sels fondent, enrobant les particules de charbon, à la manière d'un vernis protecteur, portant obstacle à l'incinération complète de celui-ci, ou bien ils se volatilisent, tel le chlorure sodique. Ces causes d'erreurs peuvent être évitées en soumettant la substance à une température invariable, uniforme pour chaque substance donnée ; mais alors l'opération du dosage de la matière minérale demande un temps trop long, peu compatible souvent avec les exigences de l'expertise.

On a cherché, il est vrai, à atténuer ces inconvénients en dirigeant sur la masse chauffée un courant d'oxygène pur, ce qui abrège beaucoup la durée de l'incinération ; on recommande aussi l'adjonction à la matière d'un composé oxydant (acide nitrique et nitrate ammoniaque), mais cette pratique est plutôt vicieuse, car elle a pour effet de transformer certains produits constituant la cendre, dont elle modifie les propriétés et le poids, tels par exemple les bases et les chlorures, sans compter l'inconvénient qui résulte de ces décompositions pour les capsules de platine, si facilement attaquées par les gaz (chlore, peroxyde d'azote, etc.) résultant de la réaction des nitrates et des chlorures, sels qui se rencontrent simultanément dans les résidus d'évaporation de certaines eaux.

Récemment, en vue de faciliter l'incinération des matières organiques et de la pousser à fond, certains auteurs ont proposé différents intermèdes, comme les oxydes de magnésium et de zinc.

La magnésie a été préconisée par M. E. Geneuil (1), en vue du traitement de matières organiques, telles que le lait, le vin, l'urine, la chair musculaire, les légumes ; l'incinération, dont la durée varie, suivant l'auteur, de deux heures et demie à trois heures (ce qui semble un assez long laps de temps), donne lieu à

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 138.

un produit qu'on fait dissoudre dans un acide approprié ; les dosages peuvent être exécutés électrolytiquement.

Si cette méthode peut offrir quelques avantages dans certains cas, elle offre l'inconvénient de ne pouvoir être appliquée (sauf complications encombrantes qui enlèvent au procédé son caractère de précision et de rapidité) au titrage de l'alcalinité des cendres, titrage si utile lorsqu'il s'agit de vin, d'urine et de bien d'autres substances ; en outre, une condition indispensable, sans laquelle il n'est pas possible de maintenir au procédé son caractère d'exactitude, est que la magnésie à employer soit bien pure, bien exempte d'eau, de carbonate ou de nitrite, chose exceptionnelle pour un produit de ce genre.

L'oxyde de zinc a été préconisé par M. Vandenbroek (1), lorsqu'il s'agit d'incinérer des sucres et des sirops. S'il est vrai que cet oxyde est d'emploi avantageux parce qu'il est infusible et non hygrométrique et parce que, en présence des matières organiques, il cède très facilement son oxygène, et cela, quasi indéfiniment (le zinc, réduit à l'état métallique, se réoxydant et fournissant, jusqu'à complète combustion, de nouvelles quantités d'oxygène, à la substance), il convient de n'admettre l'emploi de ce produit qu'avec les plus extrêmes réserves, attendu que rien ne dit que la réoxydation du zinc réduit, si facilement volatilisable, soit assurée au sein même de la matière où domine un corps aussi réducteur que le carbone naissant et que, dans ces conditions, l'élimination d'une partie de ce métal ne constitue pas une cause d'erreur en moins capable d'entacher la valeur du procédé.

D'ailleurs, bien d'autres oxydes que ceux de magnésium et de zinc pourraient rendre les mêmes services ; nous citerons les oxydes ferrique et cuivrique ; mais, malgré les avantages qu'ils peuvent offrir dans certaines circonstances, leur présence dans les cendres doit gêner considérablement la détermination des éléments dont celles-ci sont formées.

Tout autrement avantageux, pour mener très rapidement l'incinération, est l'emploi de matières inertes par elles-mêmes et poreuses, telles que la pierre ponce.

Nous employons depuis longtemps et couramment cette substance, un peu trop délaissée dans les laboratoires, où elle est susceptible de rendre les plus grands services, à titre d'excellent catalyseur, hâtant singulièrement l'accomplissement des phénomènes qui président aux décompositions, et nous n'avons jamais

(1) *Archives médicales belges*, par *Journ. de pharm. d'Anvers*, févr. 1904.

eu qu'à nous féliciter des résultats obtenus par son intermédiaire.

Le *modus operandi* est très simple : il suffit de mélanger la substance solide à incinérer ou l'extrait provenant de l'évaporation du liquide soumis à l'examen, avec son poids de poudre demi-fine de pierre ponce (tamis n° V), récemment calcinée, et de soumettre le mélange à la chaleur très modérée du moufle ou de la lampe à gaz.

On obtient ainsi très rapidement une masse entièrement incinérée. qu'on pèse et dont il est facile d'extraire, par des dissolvants appropriés, les matériaux solubles qui intéressent l'analyste dans les recherches qu'il a en vue ; dans tous les cas, la pierre ponce reste dans le résidu inattaqué et ne gêne en rien les opérations ultérieures.

En procédant de la sorte, nous sommes parvenu à incinérer, sans la moindre difficulté, les substances les plus réfractaires à ce genre de traitement, telles que certaines matières azotées, comme l'albumine, la laine, la levure de bière.

Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait,

Par M. Eury.

Depuis quelques années, l'usage des antiseptiques ajoutés au lait tend à se généraliser de plus en plus. C'est ainsi qu'on emploie couramment le bicarbonate de soude, le borate de soude, le chromate de potasse, l'acide salicylique, l'aldéhyde formique.

Ce dernier paraît être, en ce moment, le plus usité. Il est rarement présenté aux laitiers sous le nom de formol ou d'aldéhyde formique, mais bien sous des noms de guerre divers, choisis dans le but de cacher la nature du produit, et ainsi, de le vendre plus cher.

Or, l'addition des antiseptiques au lait mis en vente est formellement interdite, par les lois en vigueur, comme dangereuse pour la santé publique. L'interdiction du formol lui-même a fait l'objet de deux circulaires ministérielles (30 septembre et 18 octobre 1897).

Il y a donc intérêt à pouvoir déceler facilement la présence du formol dans le lait par une réaction simple et sensible.

Le hasard m'a mis sur la voie d'un procédé qui répond à ces desiderata.

Obligé de remettre au lendemain l'analyse d'un échantillon de lait, je l'avais additionné de quelques gouttes d'aldéhyde formi-

que, après avoir préalablement constaté, au moyen du bisulfite de rosaniline, qu'il n'en contenait pas antérieurement.

Le lendemain, au moment où, pour doser l'azote albuminoïde par le procédé Kjehldahl, j'ajoutais SO^4H^2 au lait, je vis se développer une coloration violette intense Je pensai immédiatement que cette coloration était due à la présence de l'aldéhyde formique, et je recommençai l'expérience avec du lait frais auquel j'ajoutai du formol. L'expérience fut concluante : le lait non formolé donnait une coloration brun clair, tandis qu'on obtenait une coloration violette après addition du formol. Or, la simple addition de SO^4H^2 à une solution de formol ne donnant lieu à aucune coloration, je fus amené à penser que cette réaction était due à l'action combinée de SO^4H^2 sur l'un des éléments du lait en présence du formol.

J'essayai donc la réaction avec le lactose et le beurre, additionnés de formol. Le résultat fut négatif.

Par contre, la caséine, ajoutée à une solution de formol, donnait une coloration violette par addition de SO^4H^2.

L'albumine d'œuf donnait le même résultat Cette réaction n'est signalée dans aucun classique. Dans le supplément du *Dictionnaire de Wurtz*, je trouvai une réaction voisine, pour la recherche du formol, signalée par Farnsteiner. Elle consiste à distiller le produit dans lequel on se propose de rechercher l'aldéhyde formique et à ajouter au distillatum une solution de peptone, de l'acide sulfurique concentré et une trace de perchlorure de fer; on obtient, dans ces conditions, une coloration violette.

Or, l'acide sulfurique que j'avais employé n'était pas pur ; il était très légèrement coloré, et je pus facilement m'assurer qu'il contenait une petite quantité de fer au maximum (0 gr. 248 par litre).

En recommençant l'expérience avec SO^4H^2 pur, je n'obtins qu'une coloration rougeâtre, au lieu de la belle coloration violette que m'avait donnée SO^4H^2 impur.

De plus, en ajoutant, *préalablement*, soit au lait, soit à l'acide, une trace de perchlorure de fer, j'obtins la même coloration violette que précédemment. L'addition de perchlorure de fer au mélange du lait et de l'acide ne donne pas la coloration violette.

Le sulfate ferreux ne donne pas de résultat ; il faut employer un sel ferrique.

Cette réaction, sans être absolument semblable à celle de Farnsteiner, en est donc très voisine. La coloration violette est

due à l'action combinée de SO^4H^2 et du formol sur une matière albuminoïde (caséine, albumine, peptone), en présence de traces d'un sel ferrique.

J'ai voulu étudier quelle était la limite de sensibilité de cette réaction, et j'ai été amené à la modifier, tout en lui conservant son caractère de simplicité.

C'est ainsi que j'ai reconnu qu'il y avait avantage à employer SO^4H^2 étendu de son volume d'eau, au lieu d'acide concentré, et à porter le mélange à l'ébullition.

J'ai déterminé la quantité de sel ferrique qui donne les meilleurs résultats.

Voici quelles sont les conditions qui paraissent les plus avantageuses :

Dans un tube à essai, on introduit 5 cc. de lait, puis 5 cc. de SO^4H^2 à 50 p. 100 et 5 gouttes d'une solution de perchlorure de fer au 1/100 ; on bouche ; on agite ; on enlève le bouchon, et l'on porte à l'ébullition ; la coloration violette ne tarde pas à apparaître, et elle persiste pendant cinq à six minutes ; ensuite le mélange brunit.

Ainsi modifiée, cette réaction permet de déceler la présence de 1 milligr. de formol par litre de lait, alors qu'avec le premier procédé, la limite de sensibilité s'arrêtait à 0 gr. 03 par litre.

L'aldéhyde formique possédant la propriété de se fixer sur les matières albuminoïdes, j'avais pensé qu'il en était de même dans le lait et que de petites quantités de formol, ajoutées au lait, seraient entièrement retenues par la caséine. J'espérais ainsi augmenter la sensibilité de ma méthode.

L'expérience fut contraire à mes prévisions. Si, dans un lait formolé, on coagule la caséine, soit par l'acide acétique, soit par le métaphosphate de soude et l'acide acétique. on n'obtient pas la coloration violette en présence de SO^4H^2 et du perchlorure de fer. Bien plus, la liqueur filtrée donne, par addition de SO^4H^2 ferrugineux, la coloration violette, la petite quantité de matière albuminoïde restée en solution étant suffisante pour produire la réaction.

Il convient de dire que, dans le second cas (précipitation par le métaphosphate de soude), la coloration est moins intense (la précipitation étant plus complète) et s'accroît, d'ailleurs, par addition de quelques gouttes de lait.

En résumé, la réaction, telle que je l'ai indiquée, permet de déceler jusqu'à 1 milligr. de formol dans 1 litre de lait.

Il va sans dire qu'elle peut être appliquée à tout autre produit alimentaire ; il suffit, pour cela, de le distiller et de traiter le

distillatum par SO^4H^2, le perchlorure de fer et un peu de lait ou de caséine.

Je me suis assuré que ni l'acide salicylique ni l'acide benzoïque ne donnent aucune coloration dans les mêmes conditions (1).

Titrage rapide des sulfates d'ammoniaque et du sel ammoniac,

Par M. Ferdinand Jean.

Introduire 10 gr. du sel à analyser dans un flacon jaugé de 500 cc.; dissoudre dans environ 250 cc. d'eau; ajouter environ 200 cc. d'une solution de soude caustique (37 à 38 gr. de soude à l'alcool par litre) et compléter 500 cc. avec de l'eau distillée; mélanger et laisser déposer.

a. — Prendre avec une pipette 25 cc. du liquide clair et titrer l'alcalinité totale avec l'acide oxalique demi-normal, en présence de la teinture de lacmoïde; soit N le nombre de cc. de solution acide.

b. — Mesurer, dans un vase conique de 150 cc., 25 cc. de la solution du sel ammoniacal; ajouter 30 cc. eau distillée et faire bouillir pendant une demi-heure; ajouter 15 à 20 cc. d'eau, puis titrer l'alcali fixe avec la solution d'acide oxalique $\frac{N}{2}$; soit n le nombre de cc. d'acide employés pour le virage; on calculera;

$$(N - n) \times 1,7 = \text{Ammoniaque p. } 100$$
$$\text{ou } (N - n) \times 1,4 = \text{Azote p. } 100$$
$$\text{ou } (N - n) \times 6,6 = \text{Sulfate d'ammoniaque.}$$

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter qu'une seule liqueur titrée, facile à préparer par pesée, et de dispenser de l'emploi d'appareils à distiller, ce qui permet de mener de front toute une série de titrages.

(1) Cette note était à l'impression, lorsque nous avons eu connaissance d'une réaction analogue indiquée par Hehner dans le *Vade-mecum du chimiste*, p. 138, édition 1903. La réaction indiquée par nous étant plus sensible que celle de Hehner, ainsi que nous nous en sommes assuré, nous avons pensé qu'il n'était pas inutile de publier cette note en lui laissant sa forme primitive. Notre procédé ne diffère de celui de Hehner que par la proportion de SO^4H^2, que nous employons dilué, de façon à éviter l'action brutale de cet acide sur les matières organiques.

Enduit noir inattaquable par les acides et par les alcalis,

Par M. Ferdinand Jean.

Nous pensons être agréable à nos collègues en publiant une recette permettant de recouvrir les tables de laboratoires, supports en bois, etc., d'un enduit inattaquable par les acides et par les alcalis, qui nous a été indiqué gracieusement par M. le docteur Nihoul, professeur à l'Université de Liège.

On applique alternativement trois couches des deux solutions suivantes :

I. Solution de chlorure d'aniline à 150 gr. par litre;

II. Solution ainsi composée :

Chlorure cuivrique	86 gr.
Chlorate de potasse.......	77 —
Sel ammoniac............	33 —
Eau....................	1 litre.

On applique, d'abord, sur le bois une couche de la solution I; le lendemain, on applique une couche de la solution II, et ainsi de suite trois fois.

Huit jours après, on passe une couche d'huile de lin.

En ayant soin de passer une couche d'huile une ou deux fois par an, les bois restent d'un beau noir, malgré le contact des acides et des alcalis.

Vernissage du chocolat,

Par M. Ferdinand Jean.

Nous devons à l'obligeance de M. le docteur Casadevante, directeur du Laboratoire municipal de Saint-Sébastien, un échantillon d'un produit qui est employé en Espagne, sous le nom de *Virginie Lece*, pour durcir le chocolat.

L'analyse de ce produit liquide nous a donné les résultats suivants :

Alcool	100 cc.
Benjoin . . .	25 gr. 6
Résine X . . .	6 gr. 4

Cette résine X, insoluble dans l'éther, n'est ni de la gomme aque, ni de la sandaraque, et nous n'avons pu parvenir à la caractériser.

La *Virginie Lece* laisse, à l'évaporation, un enduit brillant, dur, qui, appliqué à la surface des tablettes de chocolat, les met à l'abri des influences atmosphériques, de l'humidité, et empêche sans doute le chocolat de *blanchir en vieillissant.*

Dosage de l'alcool dans les solutions très diluées,
(*Réponse à M. Maurice Nicloux*),

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Mes notes de 1902 et 1904, auxquelles répond aujourd'hui M. Nicloux, auront eu l'avantage pour nous de voir exposer une fois de plus le mode opératoire adopté par ce savant, avec des réserves qu'il est bien malaisé de trouver ailleurs.

Quant aux critiques de M. Nicloux à mon égard, qu'il me permette de lui dire qu'elles s'adressent surtout à M. Duclaux. Ce maître regretté écrivait, en 1901, dans le tome IV de son *Traité de microbiologie générale*, p. 37 : « Malheureusement celle-ci (la « méthode de M. Nicloux) a ses défauts. Rien ne dit que l'al- « cool soit le seul réducteur possible du bichromate dans les « conditions indiquées. M. Nicloux s'est bien assuré que l'al- « déhyde était sans action. *Mais il n'a pas cherché si les autres « alcools ne se comportaient pas comme l'alcool ordinaire* ». Et plus loin, M. Duclaux ajoute : « Il aurait donc fallu savoir si les alcools « propylique et amylique ne donnent pas de l'acide propioni- « que et valérianique, exactement comme l'alcool ordinaire « donne de l'acide acétique... La formule de transformation n'a « jamais été établie avec précision pour les solutions diluées ».

M. Nicloux pourra aussi consulter l'ouvrage de MM. Ch. Girard et Cuniasse : *Analyse des alcools et des spiritueux*, où se trouve décrite sa méthode.

Je ferai remarquer à M. Nicloux que, dans sa propre communication (*Annales de chimie analytique*, 1896, p. 445), je n'ai rien trouvé de ce qu'il dit aujourd'hui. Il est vrai que, dans une autre note, résumée par M. Rocques, d'après le *Bull. Soc. chim.* (*Annales de chimie analytique*, 1897, p 387), on voit que M. Nicloux a appliqué sa méthode à l'alcool méthylique, à l'aldéhyde formique et à l'acide formique, dont acte. Mais il ne s'explique pas l'influence que peut exercer la présence de ces corps dans le dosage de l'alcool éthylique.

Dans une autre note, également fort intéressante (*Annales de chimie analytique*, 1897, p. 202), il n'est nullement question du rôle des impuretés.

En définitive, M. Nicloux peut être convaincu que je reconnais l'intérêt théorique de sa méthode ; je l'ai assez dit ; ceux de mes collègues que la question intéressent seront, je l'espère, convaincus, eux aussi, que, malgré cet intérêt théorique, cette méthode comporte tant d'aléas, que, pratiquement, en raison même de sa sensibilité, ils feront bien de ne l'employer qu'avec une extrême circonspection.

Dosage indirect du beurre dans le lait,

Par M. L. Pierre.

M. Steinmann, dans le numéro de juin 1904 des *Annales de chimie analytique*, faisant allusion à la note publiée par moi dans ce même Recueil (1) sur la détermination indirecte de la matière grasse dans le lait, rappelle que Fleishmann a indiqué, en 1893, une formule permettant de calculer le beurre en fonction de la densité et de l'extrait.

Je n'ignorais point la formule en question, et il entrait d'autant moins dans l'esprit de ma note d'établir une priorité sur le *principe* de cette détermination que, bien avant Fleishmann, le Dr Quesneville, dans un travail très complet et très consciencieux (2), avait déjà montré qu'il existe une relation précise entre la densité, l'extrait et la matière grasse du lait.

Tandis que Fleishmann donne la relation :

$$B = \frac{E.d + 271 - 271\,d}{1{,}173\ d}$$

j'ai proposé la formule suivante, incontestablement plus simple et tout aussi exacte :

$$B = 0{,}84\,E - 222\,(d - 1).$$

Le seul aspect de ces deux formules montre que M. le docteur Steinmann exagère en disant que Fleishmann a publié avant moi *la même formule avec une très légère variante.*

On voudra bien reconnaître que, pour les chimistes ne possédant pas l'appareil du Dr Ackermann, la formule très simple que j'avais proposée peut rendre quelques services. La première note que j'ai publiée sur ce sujet n'avait pas d'autres prétentions.

M. le Dr professeur Ranwez publie, d'autre part (3), les résultats d'une vérification de ma formule à laquelle il a procédé sur 12 échantillons de lait, et il conclut de ses analyses que les résultats obtenus par lui ne sont pas assez exacts pour permettre de remplacer par cette méthode facile et rapide les procédés rigoureux de dosage du beurre. Il reconnaît toutefois qu'elle constitue un moyen pratique de contrôler rapidement les analyses de lait et qu'à ce titre elle peut rendre de véritables services aux chimistes et surtout aux directeurs de laboratoire.

La publication des résultats obtenus par M. le professeur

(1) *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 218.
(2) *Moniteur scientifique*, 1884, p. 531.
(3) *Annales de pharmacie de Louvain*, 1904, p. 145.

Ranwez m'amène à faire connaître les chiffres trouvés pour un certain nombre d'échantillons (purs et falsifiés) analysés au Laboratoire de la station agronomique de Nancy par deux chimistes différents. Ces laits n'ont pas été choisis parmi beaucoup d'autres ; ils représentent les 17 derniers échantillons examinés au laboratoire.

Densité à 15 degrés.	Extrait sec p. 100.	Beurre p. 100 Méthode pondérale	Beurre p. 100 Méthode indirecte
1.0317	13.60	4.28	4.37
1.0314	13.00	3.93	3.95
1.0314	12.80	3 88	3.84
1.0315	13.23	3.89	4.12
1.0320	12.98	4.09	3.80
1.0314	15.05	5.55	5.65
1.0265	11.00	3.33	3.36
1.0233	9.20	2.54	2.78
1.0289	11.75	3.51	3.45
1.0320	12.16	3.25	3.14
1.0195	7.94	2.38	2.34
1.0190	7.87	2.36	2.39
1.0330	13.08	3.59	3 65
1.0311	13.36	4.34	4.31
1.0314	12 38	3.40	3.41
1.0335	14.14	4.47	4.44
1.0332	14.02	4.47	4.41

L'examen des résultats précédents montre que, dans la plupart des cas, l'écart constaté entre le chiffre du dosage pondéral et celui de la méthode indirecte est de l'ordre des différences qu'on peut observer entre deux dosages pondéraux.

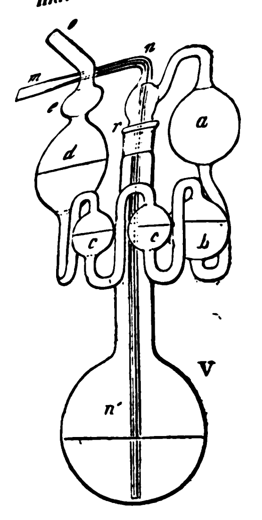
REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage des corps halogènes dans les composés organiques. — MM. BAUBIGNY et CHAVANNE (*Bull. de la Soc. chimique* du 5 avril 1904, p. 396). — Les auteurs ont indiqué précédemment (1) le principe de leur méthode. Pour appliquer celle-ci, ils ont imaginé l'appareil figuré ci-contre. Cet appareil est constitué par un ballon V de 100 cc. environ, muni d'un assez long col, fermé par un bouchon rodé *r*, portant deux

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 260.

tubes, dont l'un *mnn'* pénètre jusqu'à à 1/2 centim. du fond du ballon ; l'autre communique avec un tube à boules *a b c d e*.

Pour opérer, on verse, dans ce tube, 25 cc. environ d'une solution franchement alcaline de sulfite de soude ; on introduit dans le ballon V, par un entonnoir à large douille, 30 à 40 cc. de SO^4H^2, 1 gr. à 1 gr. 5 de sulfate d'argent et 8 à 10 gr. de bichromate de potasse ; on ferme le ballon V, et l'on chauffe, afin de dissoudre les sels dans SO^4H^2 ; on laisse ensuite refroidir, puis on laisse tomber dans le ballon V la substance pesée, et l'on ferme aussitôt. Certaines substances s'attaquent déjà à la température ordinaire, et il faut même refroidir le ballon au début de l'opération ; on ne chauffe qu'à la fin, pour assurer la destruction complète de la matière organique ; en moyenne, la durée de la combustion est de 30 à 40 minutes.



Pour chauffer, on emploie un bain de paraffine, qu'on chauffe à 135-140 degrés et dans lequel on fait baigner le ballon V.

Lorsque la combustion est terminée, ce qu'on reconnaît au ralentissement du dégagement gazeux, on retire le petit bouchon qui obstrue le tube en *m*, et l'on fait entrer par le tube *m n n'* un courant d'air, qui entraîne, en quelques minutes, les dernières traces de chlore et de brome ; on ouvre alors l'appareil ; on lave le bas du tube *n n'* en recueillant l'eau de lavage, si l'on doit doser l'iode demeuré sous forme d'acide iodique dans le mélange chromique ; le tube *n n'* est ensuite introduit dans une fiole conique, et l'on souffle par l'orifice *o*, afin de refouler le liquide alcalin dans la fiole ; on lave 3 ou 4 fois, en faisant passer de la même manière le liquide de lavage dans la fiole.

Pour doser le chlore ou le brome, on ajoute au liquide alcalin un léger excès de nitrate d'argent ; on acidifie par AzO^3H, et l'on fait bouillir jusqu'à redissolution complète de la petite quantité d'argent métallique, due à l'action réductrice du gaz sulfureux ; on pèse finalement le sel d'argent ; on peut aussi employer un volume connu de solution titrée de nitrate d'argent et faire un dosage volumétrique.

Dosage rapide de l'arsenic dans les acides chlorhydrique et sulfurique du commerce. — M. J. BRAS-

SEUR (*Bulletin de la Société chimique du Nord de la France*, 1904, n° 2). — Seybell et Wihander ont proposé de procéder à la recherche qualitative de l'arsenic dans les acides chlorhydrique et sulfurique du commerce en utilisant la propriété que possède l'iodure de potassium de provoquer la précipitation de l'arsenic à l'état de triiodure d'arsenic insoluble. Pour faire l'essai, on prend quelques cc. d'acide, qu'on additionne de quelques gouttes d'une solution concentrée d'iodure de potassium ; s'il se forme un précipité jaune de triiodure d'arsenic, c'est que l'acide contient 5 centigr. d'acide arsénieux par litre ; s'il se produit une simple coloration jaune, sans précipité, la quantité d'acide arsénieux est d'environ 1 centig. par litre.

HCl pouvant contenir du chlore et du perchlorure de fer, ces impuretés gênent la réaction en mettant de l'iode en liberté.

SO^4H^2 peut contenir du plomb, qui contrarie la réaction ; il en est de même du sélénium, les acides sélénieux et sélénique formant des précipités semblables au triiodure d'arsenic.

M. Brasseur est parvenu à supprimer l'inconvénient que présentent le chlore, le chlorure ferrique et les composés du sélénium en ajoutant, aux acides à essayer, quelques gouttes d'une solution de chlorure stanneux dans HCl. Le chlorure stanneux forme, avec l'arsenic, un arséniure d'étain, mais la réaction n'est pas instantanée, et il suffit de hâter l'opération pour éviter cet inconvénient.

Dosage de l'arsenic dans HCl. — On introduit 50 cc. d'acide dans un verre à fond plat ; on ajoute, goutte à goutte, 5 cc. d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 30 p. 100, en ayant soin d'agiter constamment ; il se forme un précipité de triiodure d'arsenic d'après la réaction suivante :

$$As^2O^3 + 6HCl + 6KI = 2AsI^3 + 6HCl + 3H^2O$$

Après une minute de repos, on décante le liquide, et l'on verse le précipité sur un entonnoir dont la douille est garnie d'un tampon d'ouate ou de laine de verre ; on rince le verre avec 4 à 5 cc. d'HCl pur additionné de 10 p. 100 de solution d'iodure de potassium, et l'on se sert de cet acide pour laver le précipité sur le filtre ; après ce lavage, on place l'entonnoir sur un vase conique de 300 cc. environ, et l'on dissout le précipité à l'aide de l'eau (60 cc. environ). Sous l'influence de l'eau, le triiodure d'arsenic se décompose selon l'équation suivante :

$$2AsI^3 + 3H^2O = As^2O^3 + 6HI$$

On neutralise la liqueur par le bicarbonate de soude en excès ; on ajoute un peu d'empois d'amidon, et l'on titre l'arsénite de soude à l'aide d'une liqueur décinormale d'iode renfermant 12 gr. 7 d'iode par litre, qu'on ajoute goutte à goutte jusqu'à coloration bleue persistante.

On opère sur 50 cc. d'acide, si celui-ci renferme de 1 milligr. à 1 décigr. d'arsenic; s'il en contient davantage, on dilue la prise d'essai avec quantité suffisante d'HCl pur à 20 ou 22° Baumé.

Dosage de l'arsenic dans SO^4H^2. — On prend 25 cc. de SO^4H^2 à 45° Baumé, qu'on additionne de 25 cc. d'HCl destiné à empêcher la formation du précipité que l'étain forme avec l'iodure de potassium ; on ajoute ensuite la solution d'iodure de potassium, comme pour HCl ; le lavage du précipité se fait avec HCl chargé d'iodure de potassium. Pour le reste, on opère comme pour HCl.

Réaction sensible pour la recherche du sublimé. — M. MOULIN (*Bulletin de l'Association des docteurs en pharmacie* de février 1904). — M. Cazeneuve a constaté que le nitrate et les sels organiques de mercure donnent une coloration bleue intense avec la diphénylcarbazide. Cette coloration ne se produit pas au contact du bichlorure de mercure et des autres sels halogénés de ce métal. Toutefois, on peut l'obtenir en ayant recours à un artifice consistant à faire intervenir dans la réaction l'acétate ou le carbonate de soude.

Voici comment on opère : on commence par préparer la solution de diphénylcarbazide ; pour cela, on prend 2 gr. de ce corps, qu'on dissout dans 10 cc. d'acide acétique et quantité suffisante d'alcool pour faire un volume de 200 cc. ; on ajoute quelques gouttes de ce réactif à la solution de sublimé à examiner, et l'on agite ; on n'observe aucune coloration ; on ajoute un peu d'une solution d'acétate de soude au dixième, et la coloration bleue apparaît. On peut remplacer l'acétate de soude par le carbonate de soude, mais il faut avoir soin d'ajouter goutte à goutte la solution de ce dernier sel, car, si l'on dépasse le point exact de la neutralisation, il se produit une teinte rouge qui trouble la coloration bleue.

Par cette réaction, on peut déceler le sublimé dans une solution au millionnième.

Titrage de la solution officinale de perchlorure de fer. — M. MOREAU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de janvier 1904). — Pour titrer la solution officinale de perchlorure de fer, on a l'habitude de recourir à deux méthodes, dont l'une, pondérale, consiste à doser le fer à l'état de sesquioxyde ; l'autre procédé, qui est volumétrique, consiste à réduire le sel ferrique en sel ferreux à l'aide du zinc et de SO^4H^2 et à faire ensuite le titrage du sel ferreux à l'aide du permanganate de potasse ; ces deux procédés exigeant beaucoup de temps, M. Moreau propose d'appliquer au perchlorure de fer une méthode indiquée par M. Bruel, qui repose sur la réaction suivante : lorsqu'on fait agir une solution d'hyposulfite de soude sur une solution d'un sel

ferrique acidulée par HCl et colorée en violet par du salicylate de soude, le sel ferrique est réduit, et le liquide se décolore.

Cette réduction ne se produit qu'à l'ébullition, mais, si l'on ajoute quelques gouttes de sulfate de cuivre, elle se fait immédiatement à froid.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$Fe^2Cl^6 + 2S^2O^3Na^2 = S^4O^6Na^2 + 2NaCl + 2FeCl^2$$

De cette équation on conclut que :

	325	Fe^2Cl^6	correspondent	à 2	molécules	d'hyposulfite de soude
par suite,	162.50	—	—	à 1	—	—
et	16.25	—	—	à 0,10	—	—

c'est-à-dire à 1 litre de solution N/10 d'hyposulfite de soude.

Or, la solution officinale de perchlorure de fer doit contenir 26 p. 100 de Fe^2Cl^6 ; il en faut donc 62 gr. 50 pour représenter 16 gr. 25 de Fe^2Cl^6 ; donc :

62 gr. 50	de sol. offic.	correspondent	à 1 lit.	solut. N/10	d'hypos. de soude
0 gr. 625	—	—	à 10 cc.	—	—

Mode opératoire. — On pèse 5 gr. de la solution à titrer ; on l'additionne de 2 cc. environ d'HCl pur, et l'on étend à 80 cc. avec l'eau distillée ; 10 cc. de ce mélange contiennent 0 gr. 625 de solution de perchlorure de fer, et, si elle est au titre voulu, il faudra employer le même volume de sodium N/10 d'hyposulfite de soude pour que la réduction soit totale.

On prend donc 10 cc. du mélange ; on y ajoute environ 20 à 30 cc. d'eau distillée, puis environ 0 gr. 10 de salicylate de soude, dissous dans un peu d'eau ; on ajoute environ 10 gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 10 p 100, et on laisse ensuite tomber dans le mélange, goutte à goutte et en agitant, la solution N/10 d'hyposulfite de soude ; lorsque la coloration n'est plus que légèrement violette, on ne laisse plus s'écouler les gouttes d'hyposulfite qu'en observant un intervalle de quatre à cinq secondes entre chaque goutte, et l'on s'arrête lorsque le liquide est incolore ou présente la teinte bleue du sulfate de cuivre.

Le nombre de dixièmes de cc. de solution d'hyposulfite employés donne la richesse pour 100 en perchlorure de fer.

Recherche de l'urobiline dans l'urine. — M. GRIMBERT (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 13 avril 1904). — On a proposé de nombreux procédés de recherche de l'urobiline dans l'urine : M. Denigès a conseillé de déféquer l'urine au moyen du réactif au sulfate mercurique qui porte son nom, afin d'éliminer les pigments

biliaires, et de soumettre ensuite le liquide à l'examen spectroscopique (1).

MM. Roman et Delluc ont préconisé un procédé chimique, consistant à agiter avec du chloroforme l'urine, préalablement acidulée par HCl et à traiter la liqueur chloroformique par une solution alcoolique d'acétate de zinc au millième. On obtient une fluorescence verte, si l'urine contient de l'urobiline (2).

Ce dernier procédé laisse à désirer, attendu que le chloroforme dissout d'autres pigments que l'urobiline, et que HCl ajouté à l'urine provoque, dans les urines riches en indoxyle, l'apparition d'indigotine qui passe en solution. La méthode de MM. Roman et Delluc ne convient donc pas aux urines pauvres en urobiline et riches en autres pigments.

M. Grimbert considère comme également défectueux le procédé qu'il a lui-même indiqué en 1888 et qui consiste à chauffer l'urine avec son volume d'HCl et à l'agiter, après refroidissement, avec de l'éther ; si l'urine contient de l'urobiline, la couche éthérée présente une fluorescence verte, sans le secours d'aucun réactif. Cette méthode ne donne de bons résultats que si l'urine contient peu d'indoxyle (3).

M. Grimbert recommande aujourd'hui un autre procédé, consistant à déféquer l'urine par le réactif au sulfate de mercure de M. Denigès et à appliquer le procédé de MM. Roman et Delluc à l'urine déféquée.

On prend 30 cc. d'urine, qu'on additionne de 20 cc. de réactif au sulfate de mercure ; on filtre après un repos de cinq minutes ; on introduit le filtratum dans une boule à décantation ; on ajoute 5 cc. de chloroforme, et l'on agite ; on laisse s'écouler la couche chloroformique ; on la filtre sur un tube à essai, et l'on verse goutte à goutte, dans le filtratum, une solution alcoolique d'acétate de zinc au millième, tant qu'il se produit un trouble (10 gouttes environ) ; au moment où la liqueur s'éclaircit, la fluorescence verte caractéristique apparaît ; si la fluorescence est faible, il faut placer le tube sur un fond noir.

On peut, par ce procédé, déceler l'urobiline dans une urine très chargée de pigments biliaires et riche en indoxyle.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche du chlore en présence du brome. — M. CHAPMAN JONES (*Chemical News*, mai 1904, p. 229). — L'auteur a reconnu que, lorsqu'on verse sur un filtre contenant du

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 189
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 383.
(3) Voir *Archives de pharmacie*, 1888, p. 372.

chlorure d'argent une solution froide et saturée de bicarbonate d'ammoniaque, le liquide filtré donne un trouble manifeste si l'on acidifie par AzO^3H, tandis que le bromure d'argent, traité de la même façon, ne donne rien.

Si l'on opère sur un mélange de chlorure et de bromure d'argent, on pourra donc déceler le chlore.

Pour vérifier si le trouble obtenu par AzO^3H est dû au chlorure ou au bromure d'argent, on divise le liquide trouble en deux parties ; à l'une on ajoute un léger excès de la solution de bicarbonate d'ammoniaque, et à l'autre une égale quantité d'eau pure. Si le trouble est dû au chlorure d'argent, le sel d'ammonium doit le redissoudre en quelques secondes, tandis que, s'il est dû au bromure d'argent, le trouble persistera pendant plusieurs minutes, quelquefois même pendant une heure et même davantage. La solution trouble, additionnée simplement d'eau, a pour but de comparer le changement de trouble de l'autre solution, qu'il est difficile d'apprécier autrement dans des dilutions assez grandes.

On ne peut pas remplacer la solution de bicarbonate d'ammoniaque par une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque ; cette dernière solution dissout bien aussi le chlorure d'argent, mais le bromure d'argent n'y est pas aussi insoluble que dans la solution de bicarbonate. H. C.

Analyse et composition de calcines. — M. J.-P. WALKER (*Eng. and Min. Jour.*, 1904, p. 922). — Le terme de *calcines* est employé pour désigner le produit obtenu par le grillage de minerais pyriteux, tels que la chalcopyrite, la chalconne, etc

La méthode décrite a pour but de déterminer les groupements des divers composants des *calcines* du four de Mac Dougall, à Great-Falls, Montana.

L'auteur a essayé de dissoudre le protoxyde et le peroxyde de fer, sans attaquer les sulfures restants ; en retranchant le protoxyde de fer dosé du poids total des oxydes, il a déduit la quantité de peroxyde. Mais les divers dissolvants, attaquant le peroxyde, altéraient aussi les sulfures.

La meilleure méthode consiste à traiter par SO^4H^2 à 20 p. 100 4 à 5 gr. du minerai calciné dans un vase muni d'une soupape, pour empêcher toute rentrée d'air ; on fait bouillir pendant 15 minutes ; on filtre ; on lave rapidement, et l'on titre au permanganate de potasse. Il y a lieu de faire subir au résultat une correction nécessitée par l'action du sulfate ferrique sur l'oxyde cuivreux selon l'équation suivante :

$$Cu^2O + Fe^2(SO^4)^3 + H^2SO^4 = 2CuSO^4 + 2FeSO^4 + H^2O.$$

63,5 de cuivre réduisent 56 de fer du sulfate ferrique en sulfate ferreux.

L'oxyde de cuivre dans le produit calciné est sous forme de Cu^2O. L'acide acétique attaquant CuO rapidement et Cu^2O très lentement, il a été constaté que, après une ébullition prolongée avec de l'acide acétique, aucune trace de cuivre n'existait dans le filtratum.

La formule moléculaire des concentrés pulvérulents soumis à la calcination était Cu^2S, $6FeS^2$. Le cuivre étant présent sous forme de Cu^2S, il semble que l'oxyde formé par la calcination serait le correspondant, c'est-à-dire Cu^2O, et qu'une oxydation prolongée, après élimination de tout le soufre, donnerait du CuO.

Or, dans la partie soluble dans l'eau, il n'y a pas de cuivre ; donc tout le cuivre se trouvant dans la partie soluble dans SO^4H^2 à 20 p. 100 est sous forme de Cu^2O.

En ce qui concerne la formule des sulfures, il est dit que, par grillage du FeS^2, on obtient FeS ; or, en traitant par HCl le produit calciné, il n'y a aucun dégagement perceptible de H^2S, ce qui se produirait en présence de FeS.

Donc le sulfure de fer restant est FeS^2, autrement dit de la pyrite de fer non grillée, ce qu'on constate parfaitement à la loupe.

Adoptant la formule Cu^2S, $6FeS^2$ comme celle des concentrés avant grillage et connaissant l'analyse suivante élémentaire :

Cu total. . . .	12,0 p. 100
SiO^2	23,6 —
Fe total. . . .	35,0 —
Al^2O^3	7,6 —
S. total. . . .	9,7 —

on constate que 6,8 p. 100 du cuivre total est soluble dans SO^4H^2 à 20 p. 100, donnant une différence de 5,2 p. 100 de cuivre, correspondant à 6,5 p. 100 de Cu^2S.

1,3 p. 100 du soufre total est combiné à Cu^2S ; 0,4 p. 100 de ce même soufre total est soluble dans l'eau (= 1 p. 100 SO^3), et il en reste 8 p. 100 combinés sous forme de FeS^2 ; comme ces 8 p. 100 forment 15 p. 100 de FeS^2, il y a 7 p. 100 de Fe correspondant à FeS^2.

Retranchant ce chiffre plus 15 p. 100, trouvé comme FeO des 35 p. 100 de Fe, il reste 12 p. 100 de Fe donnant 17 p. 100 de Fe^2O^3. L'analyse finale est donc la suivante :

Insoluble . . .	29,0 p. 100
SiO^2. . . .	23,6 —
Al^2O^3.	7,6 —
SO^3	1,0 —
Cu^2O.	7,7 —
Cu^2S.	6.5 —
FeO	20,6 —
Fe^2O^3	17,0 —
FeS^2.	15,0 —

P. T.

Méthode rapide de dosage du soufre total dans le fer. — M. S. S. KNIGHT (*Iron and Steel Magazine*, 1904, p. 487). — La prise d'essai de 2 gr. est mélangée avec 1 gr. de limaille de fer pur (réduit par l'hydrogène), dans lequel la teneur en soufre a été déterminée préalablement. Le mélange est placé dans un petit creuset de porcelaine, et le tout est soigneusement recouvert de 1 gr. de limaille de fer pur ; on recouvre le tout d'un petit disque de papier à filtrer ; on met le couvercle du creuset, puis on chauffe pendant dix minutes à la flamme la plus forte du chalumeau ; on laisse refroidir, puis on introduit le contenu du creuset dans un flacon à dégagement, où on l'attaque par HCl. Les gaz qui se dégagent passent par une série de vases d'absorption contenant une solution ammoniacale de chlorure de cadmium, laquelle est ensuite titrée avec une solution d'iode.

Les résultats obtenus par cette méthode rapide sont exactement comparables à ceux des méthodes gravimétriques. Le dosage peut être effectué en moins d'une demi-heure.

P. T.

Analyses typiques de ferro-silicium. — (*Iron and Steel Magazine*, 1904, p. 499). — 1° Ferro-silicium obtenu au four à vent :

Silicium.	10.55	p. 100
Fer	83.16	—
Carbone.	2.36	—
Manganèse. . . .	3.86	—
Soufre	0.03	—
Phosphore	0.04	—

2° Ferro-silicium obtenu au four électrique :

Silicium	51.80	p. 100
Fer	46.13	—
Carbone	0.15	—
Manganèse	0.08	—
Soufre	0.003	—
Phosphore	0.057	—
Aluminium	1.61	—

P. T.

Dosage électrolytique du nickel en solutions phosphatées. — M. WALTER T. TAGGART (*Journal of american chemical Society*, 1903, p. 1039). — L'auteur montre que le nickel peut être déposé complètement d'une solution phosphatée, obtenue en précipitant la solution de sulfate de nickel par une solution de phosphate disodique (D = 1.038), dissolvant ensuite le précipité dans l'acide phosphorique (D = 1.347) et diluant enfin avec de l'eau. Les conditions de l'électrolyse sont : 3 ampères, 6 volts ; dilution 175 cc. ; température 50 à 70 degrés ; durée 9 heures ; phosphate de soude 135 cc. ; acide phosphorique

6 cc. 75 ; nickel 0 gr. 3249. En élevant la température à 88 degrés, le temps de dépôt peut être réduit à 5 heures, avec un courant de 2,25 ampères. H. C.

Dosage des aldéhydes. — M. S. SADTLER (*American Journal of pharmacy*, 1904, p. 84). — Si l'on additionne une solution de sulfite neutre de soude d'une aldéhyde aromatique ou grasse, il se forme un composé d'addition, et la soude mise en liberté peut être titrée acidimétriquement.

Dans le cas du citral, par exemple, la réaction est la suivante :

$$C^9H^{15}COH + 2H^2O + 2Na^2SO^3 = C^9H^{17}COH\,(NaHSO^3)^2 + 2NaOH.$$

Pour appliquer cette méthode à l'essence de citron, on neutralise exactement 5 à 10 gr. d'essence par la potasse N/2, en employant l'acide rosolique comme indicateur ; on ajoute 25 ou 50 cc. d'une solution à 20 p. 100 de sulfite de soude préalablement neutralisée par HCl N/2 ; on chauffe au bain-marie ; on agite fréquemment, et l'on ajoute HCl N/2 au fur et à mesure que l'alcali est mis en liberté, ce qui est mis en évidence par le virage de l'indicateur. Si les deux couches liquides sont bien mélangées, la réaction est terminée en 30 minutes, et la quantité d'acide employé permet de calculer le citral d'après la formule ci-dessus.

L'exactitude de cette méthode a été vérifiée par des analyses faites sur des mélanges contenant des quantités connues de citral et de vanilline cristallisée. Dans le cas de cette dernière, la réaction était complète à froid. Cette méthode permet aussi de rechercher 1 partie de formaldéhyde dans 1.000.000 de parties de lait, etc. ; on peut également caractériser l'acétone dans l'esprit de bois, et l'acétaldéhyde dans l'alcool de grains.

En général, elle peut être appliquée à toutes les essences dans lesquelles le principal constituant aldéhydique est connu.

H. C.

Essai des alcaloïdes bruts de la coca. — M. W. GARRED (*The Analyst*, 1904, p. 7). — L'auteur a employé les deux procédés suivants :

Procédé I. — Une quantité pesée d'alcaloïde brut est dissoute dans SO^4H^2, et l'on ajoute peu à peu et par cc. une solution de permanganate de potasse N/2, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réduction ; on alcalinise avec l'ammoniaque, et l'on extrait avec l'éther ; après évaporation de celui-ci, le résidu est séché et pesé ; le poids donne la cocaïne et la truxilline, et la différence avec la quantité d'alcaloïde brut employé donne la cinnamyl-cocaïne. Le résidu est chauffé légèrement avec un excès de solution alcoolique de potasse N/10 et 20 cc. d'eau pendant trente minutes au réfrigérant à reflux ; au bout de ce

temps, on ajoute un léger excès d'acide titré, et l'on dilue de façon qu'il y ait 1 partie des alcaloïdes totaux primitifs pour 500 parties d'eau ; l'acide α-truxillique est recueilli sur un filtre, lavé deux fois avec 5 cc. d'eau et dissous dans l'alcool chaud ; la solution est titrée en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; on peut aussi sécher sur filtre taré et peser l'acide α-truxillique. Ce résultat, multiplié par 2,22, donne la quantité de truxilline.

Procédé II. — Une quantité pesée du mélange d'alcaloïdes est chauffée avec une solution de potasse alcoolique N/10 ; le mélange est ensuite rendu très légèrement acide, et l'on y ajoute un excès d'une solution de brome N/20 contenant du bromure de potassium ; après agitation, on verse sur le mélange de l'iodure de potassium en solution ; l'iode mis en liberté par l'excès de brome est titré. L'acide cinnamique absorbe environ 127 p. 100 de son poids de brome, et, en multipliant par 2,22, on obtient la cinnamyl-cocaïne ; l'acide benzoïque et l'acide α-truxillique n'absorbent pas d'iode. L'acide α-truxillique est ensuite séparé comme on l'a dit plus haut.

Le mélange d'alcaloïdes provenant de deux variétés de coca a donné, par ces procédés, les résultats suivants :

	COCA TRUXILLO		COCA JAVA	
	Procédé I	Procédé II	Procédé I	Procédé II
Truxilline	18.2 p. 100	17.8 p. 100	8.1 p. 100	9.3 p. 100
Cinnamyl-cocaïne	23.1 —	13.4 —	51.0 —	38.0 —
Cocaïne	52.0 —	68.8 — par différence	37.0 —	52.7 — par différence
Total	93.3	100.0	96.1	100.0

Les deux procédés donnent de bons résultats, surtout pour la truxilline, mais, comme la cocaïne et la truxilline ne sont pas attaquées pendant l'oxydation de la cinnamyl-cocaïne, la préférence doit être donnée au procédé au permanganate de potasse.

H. C.

Nouvelle méthode pour la détermination de l'alcalinité du sang. — M. A. DARC (*American Journal of pharmacy*, 1903, p. 504). — De nombreuses méthodes ont été proposées pour la détermination de l'alcalinité du sang, mais elles exigent une grande quantité de sang et ne donnent pas toujours de résultats bien certains.

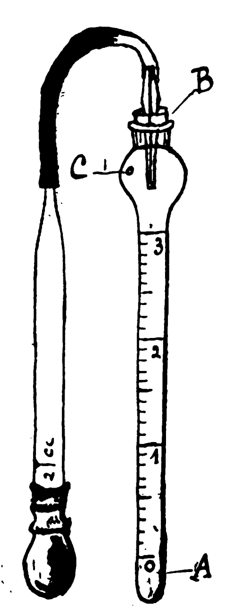
L'alcalinité du sang est due aux sels alcalins (carbonate et phosphate) et aux combinaisons alcalines des protéides et de l'hémoglobine.

L'auteur emploie, pour la déterminer, un petit appareil qu'il appelle *hémo-alcalimètre*. Il neutralise l'alcalinité par une solution acide quelconque, et il utilise, comme indicateur, la matière colorante du sang lui-même.

L'auteur a constaté, en effet, que, lorsque les alcalis du sang sont neutralisés par un acide, les bandes d'absorption données au spectroscope par l'oxyhémoglobine diminuent graduellement d'intensité, pour disparaître complètement lorsque la neutralisation est atteinte. On a donc ainsi un *indicateur naturel* entre les mains, et ce phénomène peut être utilisé pour déterminer avec exactitude le point de neutralisation.

L'oxyhémoglobine est caractérisée par deux bandes sombres, qui apparaissent dans le champ du spectroscope et sont placées parallèlement entre les lignes *d* et *e* de Fraunhofer ; la bande la plus rapprochée de *d* est plus obscure, plus étroite et plus marquée que celle qui se trouve près de *e*, qui est, au contraire, plus large et moins définie.

Lorsqu'on sature l'alcalinité du sang, les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine disparaissent et peuvent être rétablies par l'addition d'un alcali, ce qui montre que l'acide ajouté a neutralisé les alcalis non diffusibles des globules rouges du sang, aussi bien que les alcalis diffusibles du plasma, qui sont plus rapidement et plus facilement neutralisables.



Les acides décomposant les carbonates du sang et donnant de l'acide carbonique, l'auteur a recherché si ce gaz décolorait l'oxyhémoglobine ; il a constaté qu'un mélange de sang et d'eau, soumis à un courant d'acide carbonique pendant une heure, modifie l'alcalinité ou change légèrement la coloration, mais que ce gaz n'a aucune influence sur les principes du plasma.

Description de l'appareil. — La première partie de l'hémo-alcalimètre B consiste en un bouchon de verre, traversé par une pipette capillaire automatique à sang, contenant en volume 20 millimètres cubes ou en poids 15 milligr. de sang normal ; les extrémités de cette pipette sont usées à l'émeri et se terminent en pointes ; le calibrage antérieur de la pipette est uniforme ; le bouchon contenant cette pipette est ajusté sur un tube à essais A, d'une contenance de 3 cc. ; la partie supérieure de celui-ci se termine en boule et est munie, sur l'un de ses côtés, d'une petite ouverture C, destinée au

passage de l'air ; la boule est fermée par le bouchon, et la pipette capillaire se trouve disposée au centre de la boule, ce qui a pour but d'empêcher l'adhérence du sang sur les côtés du tube à essais et de la pipette ; le tube à essais est gradué en cc. et porte aussi l'équivalent en milligr. de NaOH pour 100 cc. de sang.

La seconde partie de l'instrument, *la pipette à réactif*, consiste en un tube de verre, terminé par une poire en caoutchouc et possédant, à son autre extrémité, un tube de caoutchouc, qui est assujetti à l'extrémité effilée de la pipette dont il a été question plus haut.

On emploie, comme réactif, une solution N/200 d'acide tartrique contenant :

Acide tartrique. .	75 milligr.
Alcool.	20 cc.
Eau distillée. . .	200 cc.

L'alcool est ajouté pour empêcher l'altération de l'acide tartrique, et cette proportion n'est pas suffisante pour précipiter l'albumine du sang dans les conditions où l'on opère.

Mode opératoire. — La pipette capillaire est remplie automatiquement de sang, en plaçant sa pointe près de la piqûre de laquelle émerge la goutte de sang ; avec une petite pipette ordinaire, munie d'un caoutchouc et disposée sur la partie supérieure de la pipette à sang, on lave la colonne de sang avec de l'eau distillée, qu'on ajoute jusqu'au point zéro, qui forme la première division à la partie inférieure du tube à essais lorsqu'il est tenu debout ; on ferme l'ouverture de la boule avec le pouce, et l'on renverse le tube à essais plusieurs fois sur lui-même, pour bien mélanger le sang et l'eau.

La *pipette à réactif* est remplie avec la liqueur acide titrée, et le tube de caoutchouc est disposé sur la partie supérieure effilée de la pipette à sang ; par pression sur la poire en caoutchouc, on fait pénétrer la liqueur acide dans le tube à essais ; on agite plusieurs fois et l'on examine au spectroscope ; on recommence l'addition du réactif, jusqu'à ce que les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine disparaissent ; à ce moment, l'addition du réactif doit se faire goutte par goutte, et, à chaque addition, on doit faire l'examen spectroscopique. Cependant, lorsqu'on a fait plusieurs déterminations avec cet appareil, l'œil a beaucoup plus de sensibilité et peut percevoir la disparition graduelle de l'alcalinité du sang par le simple changement de la couleur du mélange sanguin, et l'on peut ne recourir au spectroscope que de loin en loin.

Lorsque les bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine ont entièrement disparu, la réaction est terminée ; il suffit alors de lire sur la graduation du tube à essais le nombre de cc. de réac

tif employés et l'équivalent exprimé en milligr. de soude caustique (NaOH) pour 100 cc. de sang.

Il est nécessaire, pour cette détermination, d'opérer toujours avec un éclairage uniforme ; le meilleur est celui donné par une source lumineuse artificielle, et l'auteur emploie un bec à gaz ordinaire. On exprime l'alcalinité en milligr. de NaOH par 100 cc. de sang : en employant la solution N/200 d'acide tartrique, 1 cc. de cette liqueur correspond à une alcalinité de 159 milligr de NaOH pour 100 cc. de sang. H. C.

Nouvelle méthode pour la séparation des acides gras. — MM. A. PARTHEIL et FERIÉ (*The Analyst*, 1904, p. 51). — Le procédé des auteurs est basé sur la différence de solubilité des sels gras de lithium dans l'alcool et dans l'eau. Le tableau suivant donne le volume de dissolvant nécessaire pour dissoudre un poids moléculaire des sels gras :

SELS GRAS	Poids moléculaires	Quantité de litres d'eau nécessaires pour dissoudre le poids moléculaire		Quantité de litres d'alcool absolu nécessaires pour dissoudre le poids moléculaire	
		à 18 degrés	à 25 degrés	à 18 degrés	à 25 degrés
Stéarate de lithium...	290 gr. 38	2.903.5	2.642.0	708.3	545.6
Palmitate de lithium..	262 gr. 38	2.388.0	1.476.0	329.5	274.5
Myristate de lithium..	234 gr. 31	1.003.4	1.001.4	127.4	110.5
Laurate de lithium....	206 gr. 27	130.5	119.5	49.3	46.62
Oléate de lithium.....	288 gr. 37	427.8	218.4	31.74	28.27

Les auteurs opèrent de la manière suivante : on dissout 0 gr. 25 d'acide gras dans 50 cc. d'alcool absolu ; on neutralise cette solution avec une solution alcoolique de potasse ; on ajoute 50 cc. d'eau, puis un excès d'une solution alcoolique d'acétate de lithine à 10 p. 100 ; le précipité est réuni sur un filtre, pesé, lavé avec l'alcool à 50°, séché et pesé.

En opérant ainsi, on précipite la totalité des acides stéarique et palmitique ; l'acide myristique n'est pas précipité complètement ; les acides laurique et oléïque ne sont pas précipités.

H C.

Quelle fécule faut-il ajouter à la margarine comme substance révélatrice de la falsification du beurre ? — M. E. GILSON (*Bullet. de l'Assoc. belge des chimistes* de février 1904). — En Belgique, on est d'accord à considérer la fécule de pommes de terre comme l'une des meilleures substances dont on puisse prescrire l'addition à la margarine, dans le but de reconnaître les falsifications du beurre ; mais la fécule de pommes de

terre est très répandue, et l'on peut craindre que les beurres n'en contiennent à la suite de manipulations qu'ils auraient subies dans des récipients ayant servi à manipuler des pommes de terre ; il est possible d'admettre que la fécule puisse se trouver accidentellement dans le beurre, sans qu'il y ait eu addition frauduleuse. M. Gilson pense qu'on devrait substituer à la fécule de pommes de terre une fécule exotique, telle que la fécule du manioc ou l'arrow-root.

Le prix de ces fécules exotiques est plus élevé que celui de la fécule de pommes de terre, mais la quantité que les règlements prescrivent d'ajouter à la margarine est assez faible pour que l'augmentation de la dépense soit à peu près négligeable.

Sur la cryoscopie du lait. — MM. L. NENCKI et THÉOD. PODEZASKI (*Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 1139). — Le point de congélation du lait n'est pas notablement influencé par la race des vaches, ni par leur âge, leur alimentation, la période de la traite ou le rut. Ce point ne varie qu'entre des limites très étroites : — 0 degré 55 à — 0 degré 57. Pour les laits mélangés, on trouve — 0 degré 55 à — 0 degré 56.

Le mélange de sels et d'eau fait varier le point de congélation ; l'addition d'eau l'élève, et celle de sels l'abaisse ; par exemple, l'addition de 0 gr. 125 de bicarbonate de soude à 100 cc. de lait normal ($\Delta = -0°56$) amène le point de congélation à — 0 degré 61 ; 0 cc. 2 de formaline à 40 p. 100 donnent — 0 degré 93 ; dans les deux cas, le lait ne prend pas de saveur ni d'odeur spéciales et conserve sa réaction acide.

Winter a donné une formule pour calculer la quantité d'eau ajoutée : $E = V \frac{\alpha - \Delta}{\alpha}$, dans laquelle E représente la teneur en eau, V la quantité de lait normal, α le point de congélation du lait normal et Δ celui du lait essayé.

La graisse en suspension n'influence pas le point de congélation, et, par suite, l'essai cryoscopique doit être complété par un dosage de matière grasse. E. S.

Huile de riz. — M. BROWNE (*Pharmaceutical Journal*, 1903, II, p. 614). — Le riz décortiqué contient environ 15 p. 100 d'une huile semi-solide en hiver, liquide, brunâtre en été et déposant des cristaux de corps gras. Les constantes sont : densité à 99 degrés, 0,8907 ; point de fusion, 24 degrés ; chiffre d'acide, 166,2 ; indice de saponification, 193,5 ; indice d'éther, 27,3 ; indice d'iode, 91,65 ; indice de Reichert-Meissl, 1,1 ; poids moléculaire des acides gras insolubles, 289,3 ; point de fusion des acides gras insolubles, 36 degrés.

Quoique cette huile soit limpide à 24 degrés, elle n'est cepen-

dant tout à fait transparente qu'au-dessus de 47 degrés. Le chiffre d'acide est très élevé et correspond à 83,5 p. 100 d'acide oléique. Smetham avait déjà signalé que les acides libres de l'huile de riz de Rangoon constituaient 31,6 à 77,2 p. 100 de la graisse totale ; l'élévation du point de fusion et du poids moléculaire des acides gras, aussi bien que la formation de savons insolubles, sembleraient indiquer que les acides sont les homologues élevés dans la série.

L'auteur attribue la grande quantité d'acides libres à la présence, dans le son, d'une lipase qui agit sur les glycérides et met en liberté des acides gras. La présence de ce ferment dans le son de riz a été confirmée, ainsi que son action hydrolysante sur l'huile de riz. A. D.

Dosage de la résine dans la scammonée. — M. E. DOWZARD (*Pharm. Journ.*, 1904, p. 469). — Dans une fiole conique de 50 cc., traiter 2 gr. de poudre par 20 cc. d'éther exactement mesurés ; boucher soigneusement ; agiter doucement, jusqu'à complète désagrégation, en évitant que la solution touche le bouchon ; après un quart d'heure de contact, filtrer ; évaporer 10 cc. du liquide filtré ; sécher à 100 degrés et peser ; tenir compte, dans le calcul de pourcentage, que 1 gr. de résine occupe un volume de 0 cc. 75. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Eléments de chimie inorganique, par le prof. Dr W. OSTWALD, traduit de l'allemand par L. LAZARD. — 1re partie : *Métalloïdes* : 1 vol. de 542 pages, avec 106 figures (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, Paris) Prix : 15 fr. —Nous ne croyons pouvoir mieux faire, pour présenter à nos lecteurs le travail si intéressant et si original du Dr Ostwald, que de citer quelques parties de sa préface, dans lesquelles il explique lui-même le but qu'il s'est proposé.

« Le but de cet ouvrage, dit-il, est d'introduire dans l'enseignement les vues et les données de la chimie théorique actuelle et de faire entrer l'étudiant, dès d'abord, en contact avec les conceptions modernes, au lieu de lui apprendre des conceptions anciennes et insuffisantes, pour qu'il s'aperçoive dans la suite qu'il faut les remplacer par d'autres. Dans ce but, il était nécessaire de modifier assez considérablement le plan dont ne s'écartent guère les traités de chimie en usage. Je me suis efforcé de ne le faire que dans la mesure du nécessaire, et j'ai conservé les formes traditionnelles autant qu'il m'était possible.

« J'ai conservé, d'abord, l'ordre historique des matières. Peut-être pourrait-on, dès à présent, essayer d'édifier la chimie sous forme de science rationnelle, en la faisant reposer sur un certain nombre de

principes et en n'introduisant la description des diverses substances qu'à titre d'éclaircissement de ces lois générales. Ce qui m'a empêché de le faire, c'est d'abord le besoin de continuité historique ; c'est ensuite que la variété des substances est trop grande, et la connaissance de leurs propriétés particulières trop importante pour que ce mode d'exposition soit actuellement approprié aux besoins de l'enseignement.

« Un manuel dont le plan comporte de telles innovations s'adresse naturellement à deux catégories de lecteurs : celle des maîtres et celle des élèves. Il a, par suite, un double devoir à remplir, ce qui crée à l'auteur des difficultés toutes particulières. Dans les cas douteux, j'ai toujours fait passer en première ligne l'intérêt de l'étudiant. Aussi, en suis-je arrivé à exposer les choses d'une façon plus explicite qu'il n'eût été nécessaire, si j'avais écrit exclusivement pour le maître.

« A l'égard de l'élève, je me suis considéré comme obligé à suivre avec rigueur un plan vraiment systématique, de telle manière que, pour comprendre chaque chose, il n'ait besoin de connaître que ce qui précède et non ce qui n'a pas encore été exposé. Je me suis fait partout une loi de ne jamais introduire de considérations générales, sans avoir sous la main des exemples sensibles auxquels je pusse les appliquer.

« Pour édifier l'enseignement rationnel de la chimie, j'ai trouvé commode de me servir d'un procédé qui consiste à donner, après avoir posé les notions chimiques fondamentales, mais avant de passer à la description méthodique des substances et de leurs transformations, une courte revue d'ensemble des faits chimiques que l'expérience quotidienne rend familiers à tout le monde.

« J'ai développé avec un soin tout particulier la notion des *ions*. On ne réfléchit peut-être pas assez qu'il est possible et même nécessaire de l'introduire comme une notion purement *chimique* et non comme une notion électrique.

« Je voudrais encore faire remarquer que le présent manuel se propose d'être un manuel de chimie *pure*. Il ne touche aux sciences et aux arts voisins qu'à propos de questions d'ordre purement chimique. Cette remarque s'applique, en premier lieu, à la technologie chimique, et ensuite à la médecine, l'agronomie, l'économie politique, etc.

« Il y aurait encore beaucoup à dire pour expliquer et justifier toutes les différences que présente ce livre par rapports aux autres ouvrages du même genre. Mais il faut laisser au lecteur compétent le soin de découvrir ces innovations et de les apprécier ».

La présente traduction française a été primitivement rédigée d'après la première édition du texte original ; mais on a pu y mettre à profit la plus grande partie des corrections introduites dans la seconde édition allemande. L'auteur a relu les épreuves de cette traduction et a pu se convaincre que sa pensée y est rendue avec une grande précision et une fidélité remarquable.

Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications, par Ch. GIRARD, directeur du laboratoire municipal de Paris, avec la collaboration de MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et

de Brévans, sous-chefs du Laboratoire municipal de Paris, Truchon, V. Genin, Pons, de Raczkowski, Leys, Froidevaux, Cuniasse et Lafaye, chimistes au Laboratoire municipal. 2e édition, revue et augmentée. 1 volume de 872 pages, avec figures (Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix du volume broché : 25 fr.; cartonné à l'anglaise : 26 fr. 50. — L'ouvrage dont M. Girard et ses collaborateurs publient aujourd'hui la deuxième édition est très connu et très apprécié des chimistes.

Le succès obtenu par la première édition a engagé l'éditeur à en publier une nouvelle, qui est très augmentée ; le nouveau volume contient, en effet, près de 200 pages de plus que le précédent.

Cette nouvelle édition comprend intégralement l'ancien texte, c'est-à-dire les articles de MM. Bordas, Saglier, Ladan-Bockairy, Robin et P. Girard, qui ont conservé leur intérêt pratique. Ils ont été complétés par des parties supplémentaires, dans lesquelles les nouvelles méthodes d'analyse et de recherche, usitées depuis peu au Laboratoire, ont été décrites avec le plus grand soin et qui feront connaître aux chimistes et aux pharmaciens les dernières nouveautés scientifiques se rapportant à l'analyse des matières alimentaires.

Certains articles additionnels, l'eau, le lait, les conserves, etc., renferment des indications nouvelles intéressantes ; d'autres articles, tels que la saccharimétrie, l'analyse des sucres et des substances sucrées sont entièrement nouveaux. Très clairement exposées, les méthodes qui y sont décrites permettent au chimiste, à l'aide de tables et de nombreux exemples, de comprendre avec la plus grande facilité les calculs un peu complexes que comportent ces recherches délicates.

L'ouvrage traite successivement des eaux potables, du vin, de la bière, du cidre, du vinaigre, des alcools et spiritueux, du lait, du beurre, des fromages, des huiles, des viandes, des céréales, des farines, du pain, des pâtes alimentaires, de la pâtisserie, du café, de la chicorée, du thé, du maté, de la coca, du cacao et du chocolat, des sucres, de la saccharimétrie, des matières sucrées, des conserves alimentaires, des épices et aromates, des couleurs employées dans les matières alimentaires, de l'étamage, des jouets, etc.

Indépendamment de l'analyse chimique proprement dite, les parties bactériologiques et bibliographiques ont été largement traitées dans les articles additionnels ; leur réunion avec les anciens articles constitue un ouvrage indispensable à toute personne s'intéressant à l'hygiène alimentaire.

Die schweflige Säure und ihre Verbindungen (L'acide sulfureux et ses combinaisons avec les aldéhydes et les acétones). — Extrait des travaux du Conseil sanitaire impérial de Berlin. 1 vol. de 300 pages (Julius Springer, éditeur, 3, Monbijouplatz, à Berlin N.). Prix : 10 marcs. — Cet ouvrage est divisé en sept parties principales, dont voici l'analyse sommaire :

1° *L'acide aldéhyde-sulfureux dans le vin*, par M. le Dr Kerp. — Cette étude comprend un historique de la question ; les modes de dosage et des recherches sur la combinaison sulfitée du glucose.

2° *Nature de la combinaison sulfitée*, par M. le Dr Kerp. —

Hydrolysation des combinaisons sulfitiques de l'aldéhyde et du glucose; étude bibliographique et étude expérimentale. Cette dernière partie comprend des recherches sur la dissociation des solutions sulfitiques de la formaldéhyde.

Les combinaisons de l'acétaldéhyde sont étudiées très complètement, puis viennent celles de la benzaldéhyde, à la suite desquelles sont examinées les combinaisons acétoniques et celles en particulier du glucose ; enfin, vient une étude critique des méthodes de dosage.

Tous les résultats d'expériences sont consignés dans des tableaux et des graphiques indiquant immédiatement la marche du phénomène observé.

3° *Action de l'acide sulfureux sur les fruits séchés et d'autres produits alimentaires*, par M. le Dr SCHMIDT. — Cette partie comprend des recherches bibliographiques et expérimentales sur la présence et la transformation de l'acide sulfureux dans la bière, dans les fruits séchés (abricots, pommes, poires) ; de nombreux tableaux sont aussi placés dans cette partie de l'ouvrage.

4° *Action du sulfite neutre de soude et de l'aldéhyde-sulfite de sodium sur les chiens*, par M. le Dr SONNTAG. — Dosage de l'acide sulfureux, des éthers sulfureux, de l'acide sulfureux total, du soufre total, éliminés dans les urines. Cette partie est très intéressante et de nombreux tableaux et graphiques y sont encore à signaler.

5° *Essai du sulfite neutre des aldéhydes-sulfites, des aldéhydes-acétones et de quelques autres éléments sur certains poissons*, par M. le Dr FRANTZ. — Ce chapitre est également fort intéressant.

6° *Dernières recherches pharmaceutiques sur les combinaisons sulfitées et le sulfite neutre de soude*, par MM. les Drs ROST et FRANTZ. — Article très important, comprenant deux parties. Dans la première, les auteurs étudient l'action du sulfite neutre de soude sur le cœur des lapins et des chiens ; la seconde partie est consacrée à de semblables expériences faites avec les combinaisons sulfitées de la formaldéhyde, de l'acétone et du glucose.

Signalons les tableaux et courbes d'expériences et les tables de toxicité.

L'ouvrage se termine par un ensemble de tous les graphiques de chacun des chapitres.

En résumé, cette série d'études, réunies en une seule publication, renferme les recherches les plus récentes sur la question de l'acide sulfureux.

L. L.

La pratique des essais commerciaux et industriels (*Matières organiques*). G. HALPHEN, chimiste en chef au Laboratoire du Ministère du commerce *Deuxième édition*, par V. ARNOULD, chimiste au Laboratoire municipal de Paris. 1 vol. in-18 de 358 pages, avec 103 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix du vol. cartonné : 5 fr. - Le volume de Halphen est très apprécié des chimistes. Chargé d'en reviser la deuxième édition, M. Arnould a conservé sa méthode d'exposition, mais il a eu soin de faire profiter ce livre des nouvelles acquisitions de la science et des procédés perfectionnés introduits pendant ces dernières années dans la pratique courante.

Il a également fait quelques additions pour les sujets qui méritaient de nouveaux développements. Nous citerons en particulier les *farines*, les *boissons fermentées*, les *matières grasses*, le *caoutchouc*, les *matières colorantes* et les *engrais*.

Vivant depuis plusieurs années dans les laboratoires de chimie et se livrant à l'application des méthodes officielles, il a pu apporter à ce livre des données dont l'exactitude a été sanctionnée par l'usage.

Parmi les matières organiques naturelles ou artificielles, simples ou complexes, qui intéressent tout particulièrement l'analyste, il faut distinguer les denrées alimentaires et les produits industriels.

L'analyse des produits industriels ne comporte que la détermination pondérale du principe utile, la nature et le dosage des impuretés qui peuvent l'accompagner.

Il n'en est pas de même pour l'analyse des denrées alimentaires, car, pour se prononcer à la fois sur leur qualité et leur pureté, il ne suffit pas de vérifier la présence de certains composants, et de déterminer la proportion d'un certain nombre d'éléments constituants; il faut aussi avoir les moyens de tirer des résultats acquis une conclusion ferme quant à la pureté ou à l'adultération de la matière examinée.

Les denrées alimentaires subissent des pratiques admises qui ont pour but de leur donner la forme définitive sous laquelle elles seront livrées à la consommation. Leur composition peut donc varier non seulement avec les conditions physiologiques des sujets desquels elles proviennent, mais encore avec le soin apporté à leur préparation. On comprend, dès lors, les difficultés qu'éprouverait l'expert s'il n'avait, pour se guider, des règles définies ou, à défaut, l'indication des rapports maxima et minima dans lesquels des substances déterminées peuvent se trouver dans le produit essayé.

La genèse des distilleries agricoles en France, par D. SIDERSKY, 1 brochure de 46 pages. — M. Sidersky a rédigé cette brochure au nom du Syndicat de la distillerie agricole, qui désirait prendre part à l'Exposition internationnale de l'alcool de Vienne. L'auteur y expose d'une manière intéressante l'histoire de la distillerie agricole en France. Signalons, en particulier, le graphique qu'il a établi et qui donne les productions annuelles de betteraves, d'alcool et de drèche de 1871 à 1903.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses dérivés.

Par MM. A. Muntz, membre de l'Institut, directeur des laboratoires de chimie à l'Institut national agronomique, et H. Coudon, chef des travaux chimiques à l'Institut national agronomique.

On sait que, depuis quelque temps, la falsification des beurres, au moyen des produits dérivés de l'huile de coco, est devenue fréquente ; il nous a donc paru utile de rechercher une méthode analytique propre à mettre cette fraude en évidence.

L'huile de coco commerciale est un produit onctueux, d'une blancheur éclatante, constitué par une graisse homogène et différant essentiellement du beurre par ce fait qu'elle n'est pas une émulsion. Ce qui, au point de vue de sa recherche par les experts, la rapproche du beurre, c'est sa teneur en acides volatils solubles. Ceux-ci y sont, il est vrai, en proportion bien moindre que dans le beurre, mais beaucoup plus élevée que dans les autres graisses. En opérant avec la méthode officielle, telle qu'elle a été établie par le Comité consultatif des stations agronomiques, nous avons trouvé les quantités suivantes d'acides volatils solubles dans l'eau (exprimés en acide butyrique) :

Végétaline Rocca, Tassy et de Roux....	2,51	p. 100
Huile de coco envoyée par M. Querré...	2,49	—
Cocos Butter (provenance anglaise)....	2,26	—
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseille)........................	2,70	—

alors que les beurres purs donnent, en général, comme acides volatils :

Beurre riche..........................	6,50	p. 100
— moyen,..........................	5,50	—
— pauvre..........................	5,25	—
— très pauvre....................	5,00	—
— exceptionnellement pauvre......	4,90	—

Avec les graisses diverses, nous avons obtenu :

Margarine............................	0,06 à 0,12	p. 100
Saindoux............................	0,08	—
Huiles...............................	0,07 à 0,08	—

On voit, par ces chiffres, que, si les huiles de coco (végétaline, etc.) donnent des acides volatils solubles, elles en donnent

relativement peu et que, sous ce rapport, elles s'éloignent beaucoup du beurre. L'introduction de l'huile de coco dans le beurre abaisse donc la teneur de ce dernier en acides volatils, comme le font d'ailleurs les autres graisses, mais elle l'abaisse dans une proportion sensiblement plus faible, et la falsification par l'huile de coco peut passer inaperçue plus facilement que celle consistant à ajouter au beurre une autre matière grasse.

L'huile de coco ne contient pas seulement des acides volatils solubles ; elle contient également des acides volatils insolubles dans l'eau ; sous ce rapport, elle s'éloigne beaucoup du beurre, qui ne contient qu'une proportion extrêmement minime d'acides volatils insolubles.

La méthode officielle du Comité consultatif des stations agronomiques nous a donné, pour les acides volatils insolubles (exprimés en acide butyrique) que contiennent ces produits :

Végétaline Rocca, Tassy et de Roux.....	9,63	p. 100
Huile de coco envoyée par M. Querré ..	10,06	—
Cocos Butter (provenance anglaise).....	9,76	—
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseille)........................	8,89	—

Avec les beurres, nous avons trouvé :

Beurre du Finistère....................	1,74	p. 100
Beurre du Maine-et-Loire..............	1,96	—

L'existence, dans le beurre de coco, de ces acides volatils insolubles est connue depuis longtemps des chimistes. Plusieurs d'entre eux se sont basés sur la présence ou sur la proportion élevée de ces derniers acides pour reconnaître l'huile de coco à l'état pur et dans les mélanges.

En 1901, M. Reychler (1) proposa de déterminer, à côté de l'indice de Reichert-Meissl-Wolny, obtenu par le titrage des acides volatils solubles, un autre indice se rapportant à la totalité des acides volatils. En comparant ces deux résultats, il obtenait un rapport de 0.9 pour le beurre pur et de 0.33 pour l'huile de coco.

A peu près à la même époque, M. J. Wauters (2) indiquait un procédé de dosage permettant de déterminer la teneur des huiles de coco en acides volatils insolubles. Le beurre pur lui donnait un indice Reichert-Meissl-Wolny de 0.9 pour ces acides et l'huile de coco un indice de 15.4.

La même année, M. Wandam (3) a étudié la solubilité des

(1) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 223.
(2) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 233.
(3) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 273.

acides gras du beurre, de la margarine et du beurre de coco dans l'alcool à divers degrés de concentration. Il a constaté qu'on pourrait rechercher l'huile de coco dans le beurre en effectuant le dosage des acides solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau.

En 1902, M. Mougnaud (1) a étudié une modification du procédé Reichert-Meissl-Wolny et insisté sur l'intérêt qu'il y a à doser séparement, dans l'huile de coco et dans les beurres, les acides volatils insolubles.

Ces procédés ne semblent pourtant pas être entrés dans l'application. La plupart d'entre eux n'ont pas, d'ailleurs, été étudiés avec les huiles de coco épurées qu'on trouve actuellement dans le commerce et qui sont seules employées à la fraude. Mais il nous a semblé qu'il y avait là des caractères assez nets pour qu'on puisse baser sur eux une méthode certaine de recherche de la fraude.

En étudiant à nouveau la composition du beurre de coco, en régularisant le mode opératoire, en considérant non-seulement les proportions absolues des acides volatils de nature différente, mais encore leurs proportions relatives, nous avons pu établir une méthode qui nous a donné de très bons résultats et qui nous semble répondre au but proposé.

Mode opératoire. — Comme, pour obtenir des résultats constants et comparables entre eux, il est indispensable d'opérer toujours dans des conditions identiques, nous décrirons minutieusement le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

Le beurre est introduit dans un verre à précipiter, qu'on place dans une étuve à 60 degrés ; on laisse fondre le beurre, sans l'agiter ; il se forme ainsi une couche huileuse, limpide, qui surnage un liquide aqueux, tenant en suspension de volumineux flocons de caséine.

La couche de beurre est décantée sur un filtre placé dans l'étuve même.

Dans un verre cylindrique à bec, d'un diamètre de 5 centimètres, d'une hauteur de 8 centimètres et qu'on tare sur le plateau d'une balance pouvant peser au milligr., on introduit 10 gr. de beurre, fondu et homogène, à l'aide d'un tube étiré et en évitant de faire tomber des gouttelettes de beurre sur la paroi intérieure.

Avant que le beurre soit refroidi et figé, on ajoute 5 cc. d'une

(1) *Annales de chimie analytique*, *1903*, p. 61.

solution concentrée et chaude de potasse (1); à l'aide d'un agitateur à bout aplati, on agite, et le mélange se transforme en une émulsion épaisse : on continue à agiter pendant au moins 20 minutes, afin de mettre toutes les particules de beurre en contact intime avec la potasse; la masse s'échauffe notablement, et, lorsqu'elle est devenue dure, on place le verre dans une étuve chauffée à 70-80 degrés, et on l'y laisse pendant 20 minutes environ, temps plus que suffisant pour que la saponification soit complète.

A l'aide de l'agitateur, on écrase le savon dur ; on le réduit en miettes, et on l'introduit dans le ballon à distiller avec 20 cc. d'eau distillée exactement mesurés, qui servent à entraîner la matière dans le ballon et à laver complètement le verre ; on chauffe doucement le ballon sur un bec Bunsen, en agitant fréquemment et en évitant qu'il se produise, par évaporation, une diminution du volume de la solution ; le savon entre entièrement en solution.

On met en liberté les acides gras en saturant la potasse par 30 cc. d'une solution d'acide phosphorique (D = 1.15) ; cette solution est préparée en dissolvant l'acide phosphorique sirupeux à 45° Baumé dans environ deux fois son volume d'eau ; l'addition de l'acide phosphorique a lieu dans le ballon à distiller où se trouve la solution de savon complètement refroidie ; les acides gras, mis en liberté, forment alors des flocons laiteux ; pour régulariser l'ébullition pendant la distillation, on ajoute, après l'acide phosphorique, quelques grains de pierre ponce.

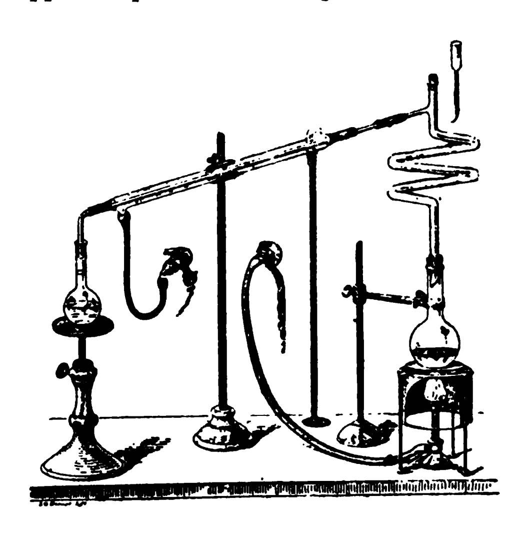
L'acide carbonique absorbé par la potasse rendrait inexact le dosage des acides volatils ; pour l'enlever, on soumet au vide, dans le ballon même, le mélange rendu acide par l'acide phosphorique ; on maintient le vide pendant 10 à 15 minutes, à froid, en agitant, afin de favoriser le départ de l'acide carbonique.

On relie le ballon à un réfrigérant ordinaire en verre, et, pour régulariser la distillation et opérer un fractionnement plus complet, on interpose, entre le ballon à distiller et le réfrigérant, un tube de rectification, dit tube Le Bel, qui est une modification du serpentin ascendant de M. Schlœsing. L'ensemble de l'appareil est donné dans la figure ci-contre.

Comme les quantités absolues et les proportions relatives des

(1) Cette solution doit être préparée à l'aide de potasse purifiée au moyen de l'alcool ; on dissout à chaud 120 gr. de potasse dans un volume d'eau tel que le volume final du liquide soit de 100 cc.

acides gras solubles et insolubles qui passent à la distillation varient avec la forme et les dimensions des appareils employés, il est indispensable, pour avoir des résultats comparables d'une opération à une autre, d'opérer toujours avec des ballons et des tubes de rectification de forme et de dimensions identiques. Aussi, nous croyons utile de donner les dimensions et les dispositions des appareils qui nous servent pour cette recherche.



Le ballon à distiller est en verre de Bohême ; il a 500 cc. de capacité jusqu'à la naissance du col ; ce dernier a une longueur d'environ 9 centimètres, avec un diamètre de 20 millimètres.

Le tube de rectification est construit avec une canne entière (1 mètre) de verre de 16 millimètres de diamètre extérieur et 14 millimètres de diamètre intérieur ; pour diminuer la hauteur verticale de ce tube, tout en lui laissant presque toute sa longueur, on l'a replié plusieurs fois sur lui-même, comme l'indique la figure ; l'extrémité inférieure du tube, taillée en biseau, est fixée, au moyen d'un bouchon de caoutchouc, au col du ballon ; près de la partie supérieure du tube, on a soudé une tubulure latérale, qui est directement reliée au réfrigérant ; l'orifice supérieur du tube est fermé avec un bouchon de caoutchouc.

La partie utile de ce tube de rectification, c'est-à-dire celle qui est comprise entre le biseau inférieur et la tubulure supérieure, a une hauteur verticale de 35 centimètres, avec un développement total de 92 centimètres environ.

Le ballon est chauffé directement par la flamme d'un brûleur Bunsen, mais, pour éviter qu'il y ait surchauffe à la fin de l'opération, on place, sous le ballon, un anneau de cuivre formé par une plaque ronde d'un diamètre de 13 centimètres, percée au centre d'un trou de 6 centimètres ; la flamme du brûleur est réglée de façon que la distillation dure environ 1 h. 1/2.

Le produit de la distillation, condensé par le réfrigérant, se déverse dans un ballon jaugé de 200 cc. ; on arrête l'opération lorsque le volume du distillatum est exactement de 200 cc.

On a, dans le ballon jaugé, un liquide plus ou moins louche, avec des gouttelettes huileuses à la surface, qui contient les acides solubles passés à la distillation, avec une partie des acides insolubles, dont l'autre est restée dans le réfrigérant ; afin de faciliter la séparation de ces deux sortes d'acides, on laisse reposer du jour au lendemain le distillatum, puis on le jette sur un filtre plat, préalablement mouillé ; les acides insolubles restent sur le filtre, et les acides solubles sont recueillis dans un verre à précipiter de 750 cc. ; on lave le ballon avec 5 cc. d'eau, qu'on jette sur le filtre.

Ces précautions sont indispensables pour obtenir une séparation très nette des acides volatils solubles et insolubles dans l'eau ; si l'on n'attendait pas un certain temps pour que les acides insolubles se rassemblent, ils pourraient passer en petite quantité à travers le filtre et fausser ainsi les résultats ; on est averti de cet accident par le louche ou l'apparence laiteuse du filtratum. Pour que l'opération soit bonne, il est indispensable que la solution aqueuse soit parfaitement limpide, ce qu'on obtient facilement en attendant du jour au lendemain avant d'opérer la filtration.

Titrage des acides volatils solubles. — Le liquide que le filtre a débarrassé des acides gras insolubles est additionné de 6 gouttes de phtaléine du phénol en solution à 1 p. 100, et l'on procède au titrage à l'aide de l'eau de chaux ; on verse d'un coup 100 cc. d'eau de chaux ; puis on complète le titrage ; on agite vivement à l'aide d'une baguette, et l'on s'arrête dès que la teinte rose persiste pendant quelques secondes dans la masse entière du liquide ; on lit alors le volume de l'eau de chaux versée, et l'on exprime en acide butyrique les acides volatils solubles.

Titrage des acides volatils insolubles. — Les acides volatils insolubles passés à la distillation se trouvent, en majeure partie, sur le filtre à travers lequel a passé le liquide distillé ; mais il en reste dans le ballon jaugé, adhérant aux parois, ainsi que dans le tube intérieur du réfrigérant, qui peut en retenir parfois des

quantités appréciables ; pour les rassembler, on place le ballon jaugé de 200 cc. sous l'entonnoir qui porte le filtre, et on lave ce dernier quatre fois avec 5 cc. d'alcool chaque fois, en ayant soin de faire tomber l'alcool goutte à goutte avec une pipette, de façon à bien imbiber chaque fois le filtre et à dissoudre la totalité des acides insolubles qu'il a retenus.

Le lavage du filtre étant terminé, on place le ballon jaugé sous le réfrigérant dont on a, au préalable, obturé l'extrémité inférieure au moyen d'un petit bout de tube de caoutchouc fermé par une pince ; on enlève le bouchon de l'orifice supérieur du tube de rectification, et l'on fait pénétrer, dans la tubulure latérale qui communique avec le réfrigérant, l'extrémité recourbée d'un petit entonnoir en verre soufflé ; avec une pipette, on verse dans l'entonnoir environ 20 cc. d'alcool à 95° bien neutre ; on laisse l'alcool y séjourner pendant quelques minutes, puis on ouvre la pince, et on le fait couler dans le ballon ; on rince encore une fois le réfrigérant de la même façon avec 5 à 6 cc. d'alcool.

Tous les acides volatils insolubles se trouvent ainsi réunis dans le ballon ; on ajoute 4 gouttes de phénolphtaléine, et l'on procède au titrage acidimétrique dans le ballon même ; on exprime en acide butyrique les acides volatils insolubles.

Afin de simplifier l'opération et de supprimer le lavage du filtre, ont pourrait être tenté d'introduire le filtre dans le ballon jaugé, d'y ajouter de l'alcool et de titrer directement avec l'eau de chaux ; nous avons constaté que, dans ces conditions, le virage n'est jamais net et présente toujours une grande incertitude ; en présence du papier, le titrage se fait mal, qu'il soit effectué avec l'eau de chaux ou bien avec une solution aqueuse de potasse ou de soude, ou encore avec une solution alcoolique de potasse, et l'on ne sait pas à quel point s'arrêter dans le virage ; en opérant comme nous venons de l'indiquer, le titrage est facile et d'une grande netteté.

(*A suivre*)

Essai des alliages de platine, d'or et d'argent,

Par MM. Hollard et Bertiaux.

La méthode des essayeurs, pour l'analyse des alliages de platine, d'or et d'argent, laisse beaucoup à désirer, si l'on ne tient pas compte de certaines causes d'erreur (solubilité de l'or dans les acides, surcharge de l'argent qui retient du plomb, etc...). Nous avons étudié cette méthode en l'appliquant à des alliages faits au laboratoire avec des quantités connues et exactement

pesées de platine, d'or, d'argent. Nous avons pu ainsi saisir les points faibles de la méthode et y apporter les correctifs nécessaires.

La méthode des essayeurs est la suivante :

On coupelle l'alliage en présence de plomb, ce qui fournit un bouton dont le poids donne Pt + Au + Ag.

On coupelle une nouvelle prise de l'alliage en présence de plomb et d'argent.

Le bouton ainsi obtenu, traité par SO^4H^2, laisse un résidu formé de Pt + Au.

La différence entre ces deux poids donne Ag.

On coupelle, comme précédemment en présence d'argent, une nouvelle prise de l'alliage, et l'on traite le bouton par AzO^3H ; la partie insoluble, qui contient tout l'or et encore un peu de platine, est recoupellée plusieurs fois avec de l'argent, puis retraitée chaque fois par AzO^3H. Le poids du résidu donne Au.

La différence entre les poids trouvés précédemment Pt + Au et Au donne Pt.

Dosage de Pt + Au.

Nous avons inquarté dans la coupelle :

1°	Pt =	0,09700
	Au =	0,19980
	Total . .	0,29680

avec 2,5 fois plus d'argent.

2°	Pt =	0,09820
	Au =	0,19960
	Total . .	0,29780

avec 2,5 fois plus d'argent.

3°	Pt =	0,00000
	Au =	0,20000
	Total . .	0,20000

avec 3 fois plus d'argent.

4°	Pt =	0,00000
	Au =	0,20010
	Total . .	0,20010

avec 3 fois plus d'argent.

Le départ de l'argent a été fait par deux traitements successifs avec SO^4H^2 concentré.

Nous retrouvons :

1° Pt + Au = 0,29600
2° Pt + Au = 0,29770
3° Au = 0,19980
4° Au = 0,19960

Les métaux ainsi retrouvés ne contenaient pas traces d'argent (1).

Les pertes en Pt + Au sont donc, pour les essais 1°, 2°, 3°, 4°, de 0 milligr. 8, 0 milligr. 1, 0 milligr. 2 et 0 milligr. 5, c'est-à-dire très faibles.

Dosage de Au.

Nous avons inquarté dans la coupelle avec 2,5 fois plus d'argent que le poids de l'alliage :

1°	Pt	0,09000
	Au	0,20000
2°	Pt	0,09000
	Au	0,20000
3°	Pt	0,08990
	Au	0,20027
4°	Pt	0,08900
	Au	0,20147

Le départ de Pt a été fait d'abord avec 20 cc. environ d'AzO^3H à 20° B., puis avec 30 cc. environ d'AzO^3H à 32° B. ; l'or obtenu contenait encore du platine ; on l'a inquarté avec 3 p. d'argent, et l'on a fait un départ identique au précédent.

Nous retrouvons :

1° Au = 0,19895
2° Au = 0,19740
3° Au = 0,19790
4° Au = 0,19950

Les pertes en or sont donc :

1° 1 millig. 05
2° 2 millig. 60
3° 2 millig. 37
4° 1 millig. 97

Moyenne des pertes : 2 millg.

En répétant les inquartations avec 3 parties d'argent et les traitements aux acides nitriques, nous avons perdu chaque fois de l'or. Les moyennes des pertes ont été successivement de 1 milligr. 99, 1 milligr. 40, 0 milligr. 60, 0 millig. 50. En conséquence, l'or, après avoir été purifié par deux départs, sera majoré de 2 milligr. pour les conditions où nous nous sommes placés.

Les boutons doivent être laminés à 1/10 de milligr. au moins,

(1) Mais en inquartant avec plus d'argent que 2,5 et 3 parties, on risque de laisser de l'argent dans Pt + Au. Avec 8 parties d'argent, nous avons laissé dans les alliages 1° et 2° : 2 millig. 9 et 2 millig. 4 d'argent.

comme nous l'avons fait, avant d'être traités par AzO^3H, sous peine de laisser du platine avec l'or.

Des essais que nous ne mentionnons pas ici et dans lesquels le laminage n'a pas été poussé à 1/10 mm. ont accusé la présence de platine.

Dosage de Ag.

Les essais par voie sèche, comme le dit M. Riche (1), donnent un titre Ag + Pt + Au trop fort, à cause du plomb retenu par le bouton à la coupellation. Ag, qui s'obtient par différence entre les poids Ag + Pt + Au et Pt + Au, est donc trop fort ; aussi, faut-il, comme le recommande M. Riche, doser l'argent par voie humide. C'est ce que nous avons fait avec succès en opérant de la façon suivante :

L'alliage en poudre fine ou réduit par laminage à l'état de feuille mince est attaqué à chaud par de l'eau régale composée de 1 volume d'AzO^3H et 5 volumes d'HCl. Ce mélange dissout complètement l'alliage, y compris l'argent (2).

Lorsque l'attaque est terminée, on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend par AzO^3H, et l'on évapore à siccité ; cette opération doit être faite deux fois pour éliminer HCl. On reprend ensuite par deux gouttes d'HCl, 2 cc. d'AzO^3H et quelques cc. d'eau ; on chauffe à l'ébullition ; l'or se dissout. On étend avec de l'eau à 100 cc. environ. On fait bouillir pour rassembler AgCl ; on filtre ce précipité ; on le lave à l'eau ; on dissout enfin le chlorure d'argent dans 30 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 20 p. 100 et l'on étend à 150 cc.. On électrolyse l'argent avec un faible courant ($I = 0,1$ ampère, avec nos électrodes, petit modèle). L'argent déposé est dissous dans AzO^3H étendu, puis dosé volumétriquement au sulfocyanure (3).

Cette méthode a été essayée sur les alliages suivants (*a* et *b*), préparés en fondant ensemble, dans un courant d'hydrogène, les métaux préalablement pesés.

(1) Riche et Gélis, *L'art de l'essayeur*, pages 253, 255 et 258.

(2) C'est du moins ce qui s'est produit avec les alliages que nous avons expérimentés (voir plus loin). Si avec des alliages plus riches en argent une partie de ce métal restait à l'état de AgCl insoluble, l'analyse serait tout aussi exacte.

(3) Après avoir versé le sulfocyanure en petit excès, on ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent titré, jusqu'à ce que le liquide rosé devienne de nouveau blanc ; ce passage est, en effet, beaucoup plus sensible que le passage inverse.

$$a \begin{cases} Ag = 0 \text{ gr. } 33415 \\ Pt = 0 \text{ gr. } 35005 \\ Au = 0 \text{ gr. } 83010 \\ Cu = 0 \text{ gr. } 30010 \\ Pb = 0 \text{ gr. } 19990 \end{cases}$$

1° 1/4 de cet alliage, correspondant à 0 gr. 08354 de Ag, a donné 0 gr. 08304;

2° 1/3 de cet alliage, correspondant à 0 gr. 04177 de Ag, a donné 0 gr. 04177.

$$b \begin{cases} Ag = 0 \text{ gr. } 33800 \\ Pt = 0 \text{ gr. } 34985 \\ Au = 0 \text{ gr. } 82985 \\ Cu = 0 \text{ gr. } 48490 \\ Pb = 0 \text{ gr. } 00000 \end{cases}$$

1/4 de cet alliage, correspondant à 0 gr. 08345 de Ag, a donné 0 gr. 08354.

CONCLUSION

La méthode des essayeurs, appliquée sans corrections, donne, pour les alliages de platine, d'argent et d'or :

1° *Une teneur en or trop faible* ;

2° Une teneur en or + platine sensiblement exacte ;

3° *Une teneur en platine trop forte* (puisque Pt s'obtient par différence entre Pt + Au et Au, lequel est trop faible ;

4° *Une teneur en argent trop forte.*

On pourra néanmoins appliquer, pour les alliages de platine, d'or et d'argent. la méthode des essayeurs au platine et à l'or, à condition d'ajouter, au poids trouvé pour l'or, un facteur expérimental, qui est de 2 milligr. pour les conditions où nous nous sommes placés.

L'argent sera dosé par voie humide et électrolytique, comme il a été dit plus haut.

APPENDICE

Les causes d'erreur que nous signalons dans la méthode des essayeurs sont mises en évidence par les analyses suivantes, qui ont été faites sur deux échantillons de platine-or-argent, d'une part, par des essayeurs, et, d'autre part, par nous-mêmes. Les chiffres se rapportent à 100 p. d'alliage.

On voit que, conformément à la conclusion qui précède :

1° Les teneurs en or sont toutes inférieures aux nôtres.

2° Les teneurs en platine sont toutes, à l'exception d'une seule, supérieures aux nôtres.

3° Les teneurs en argent sont toutes supérieures aux nôtres.

Chaque teneur a été faite au moins deux fois par chacun des chimistes, sur deux parties différentes du lingot. Lorsque deux teneurs sont indiquées pour un même élément, ce sont les teneurs extrêmes trouvées sur différentes parties du lingot; lorsqu'une seule teneur est indiquée pour un élément, c'est que les teneurs trouvées pour cet élément, sur différentes parties du lingot, sont identiques.

Premier lingot.

	Au	Pt	Ag
1er essayeur :	40,82 — 41,82	17,5 — 18,7	19,0 — 20,0
2e essayeur :	40,9 — 41,56	17,8 — 18,6	19,1
3e essayeur :	41,2	18,2 — 19,0	17,8
Hollard et Bertiaux	*41,59*	*17,15 — 17,67*	*16,67*

Deuxième lingot.

	Au	Pt	Ag
1er essayeur :	34,98	17,0	21,5
2e essayeur :	35,05	17,4	21,7
Hollard et Bertiaux	*35,70*	*17,09*	*18,07*

Contribution à l'étude de la composition chimique du café et de ses succédanés,

Par M. le prof. Dr. F. Duchacek, à Prossnitz (Autriche).

La fabrication des succédanés de café a pris, dans ces années dernières, un développement considérable.

La plupart des travaux qu'on trouve dans la littérature scientifique sur ce sujet sont relatifs à la composition chimique des divers succédanés. Dans la plupart de ces travaux, on s'en est

rapporté aux expériences antérieures, qui ne répondent pas toujours à la réalité, car les produits actuels, par suite des modifications apportées à leur fabrication, diffèrent, par leurs qualités, des succédanés qu'on trouvait autrefois dans le commerce. De plus, il est impossible de considérer comme ayant une composition identique les divers succédanés qui proviennent des différents fabricants, attendu que ceux-ci gardent toujours le secret de leur fabrication et que souvent ils ajoutent à leurs produits des substances aromatiques d'origine végétale.

Dans les ouvrages qui traitent des succédanés du café, on ne trouve qu'un petit nombre d'analyses détaillées : ainsi Krauch s'est borné à doser, dans le café, les matières solubles dans l'eau et le sucre, tandis que Riche et Rémont prennent surtout en considération les matières extractives, le poids spécifique de l'extrait, les matières inorganiques et l'azote. Puis Skalweit présente des tables d'après lesquelles on peut déduire, du poids spécifique de l'extrait, la quantité de matières extractives contenues dans 100 gr. de substance.

A la suite de ces travaux, on a proposé des procédés à l'aide desquels il est possible de déceler la falsification du café par ses succédanés.

La composition des succédanés a été étudiée plus soigneusement par Swartz, Klencke, Hager, Chevallier, Kœnig, Petermann, Bibra.

Les publications de J. Wolff (*Annales de chimie analytique*, 1899, p. 157) sont plus particulièrement intéressantes. Voici la composition qu'il a donnée pour la chicorée :

	Chicorée		
	fraîche	desséchée	torréfiée
	—	—	—
Eau	79,2 p. 100	17 p. 100	16 p. 100
Cendres	1,11 —	—	2,75 —
Sucre	0,60 —	5,3 —	14,4 —
Inuline	13,15 —	47,51 —	9,6 —
Caramel	—	—	9,0 —
Matières solubles dans l'eau	—	—	61,0 —
Cellulose	1,29 —	—	9,1 —
Matières grasses	0,11 —	—	1,7 —
— albuminoïdes	1,15 —	—	6,15 —

La racine de chicorée, fraîche et desséchée, contient une quantité remarquable d'inuline, qui disparaît en partie pendant la torréfaction, pour se transformer en caramel et en une substance qui ressemble à la dextrine. Dans le sucre que la chicorée contient, le lévulose prédomine sur le dextrose. La teneur centésimale du sucre augmente par la torréfaction.

Dans un autre travail, M. J. Wolff (*Ztschr. Untersuch. Nahrüngs und Genussmittel*, III, p. 593) s'occupe d'une manière plus approfondie de l'inuline. Il a constaté la présence, dans la chicorée, d'un composé déviant à gauche le plan de la lumière polarisée. fermentescible et ressemblant à l'inuline. Puis il a déterminé l'inuline fermentescible et infermentescible dans la chicorée.

En dosant la quantité de lévulose total produit par l'inversion, il en a trouvé 66 p. 100 dans la chicorée desséchée. Si l'on fait fermenter au moyen de la levure de bière, puis qu'on effectue la polarisation directe et la polarisation après l'inversion, la différence entre les deux polarisations, qui correspond à l'inuline infermentescible, a donné 24,3 p. 100 ; cette quantité, soustraite de la quantité de lévulose contenu dans l'extrait non fermenté, donne l'inuline fermentescible, soit 41,7 p. 100.

Les études qui suivent ont été faites au moyen des succédanés de la fabrique de Prossnitz, et, pour la comparaison, j'ai pris une espèce de café *Ceylan* fraîche et torréfiée, de couleur châtain foncé et datant de l'année 1903.

Exécution de l'analyse. — Le café de figue et le café de chicorée ont été pris sous leur forme commerciale ; le café véritable et le café de malt ont été réduits en poudre avant l'emploi. Pour le dosage des matières citées ci dessous, les quantités nécessaires de substances ont été pesées dès le début de l'analyse, car ce sont des substances fortement hygroscopiques, surtout lorsqu'elles sont réduites en poudre.

1° L'*eau* a été dosée en faisant sécher la substance à la température de 100-105 degrés jusqu'à poids constant.

2° Le dosage de l'*azote total* a été effectué sur la substance primitive à l'aide de la méthode Kjeldahl-Willfarth, modifiée par Maerker ; on fait bouillir les substances avec l'acide sulfurique et une goutte de mercure, jusqu'à décoloration complète, et l'on décompose par le sulfure de potassium les sels mercuri-ammoniques pendant la distillation ; les soubresauts causés par l'ébullition du liquide sont empêchés par une petite quantité de zinc. L'ammoniaque qui se dégage est absorbée par l'acide sulfurique, et le titrage s'effectue au moyen d'une solution d'hydrate de

baryum, en présence de l'acide rosolique employé comme indicateur. La netteté de la réaction est augmentée par le précipité blanc de sulfate de baryum qui se forme.

J'ai essayé aussi de faire bouillir la substance, d'après la méthode de Sisley (*Chem. Zeitg*, 1899, 23, p. 671), Furnbull et Procter (*Chem. Zeit.*, 1900, 24, p. 126), avec l'acide sulfurique, le sulfate de potasse, avec ou sans sulfate de cuivre ; j'ai également expérimenté le procédé de Gunning, que recommande Gibson (*Journ. amer. chem. Soc.*, 1904, 26, p. 105), mais ces méthodes ne me semblent pas avantageuses.

On trouve, par contre, d'utiles indications dans les travaux de Paepe et de Beaurain (*Bulletin de l'Assoc. belge des chimistes*, 1900, 14, p. 305). Ces auteurs conseillent de doser la quantité d'azote contenue dans les réactifs par un essai à blanc ; ils désapprouvent l'emploi du zinc pendant la distillation et conseillent de le remplacer par la pierre ponce. Afin que toute l'ammoniaque passe dans le condenseur, il est nécessaire de distiller les 2/5 du liquide. Hopkins (*Journ. amer. chem. Soc.*, 1898, 20, p. 961) recommande d'exécuter rapidement le titrage de l'acide dans le condenseur, afin de prévenir la perte d'une certaine proportion d'ammoniaque.

Beaucoup de chimistes désapprouvent l'emploi du sulfure de potassium pour la précipitation du mercure des sels mercuri-ammoniques. Maquenne et Roux (*Bull. Soc chim.*, 1899, 21, p. 312) préconisent l'hypophosphite de sodium ; Neuberg (*Beitr. chem. Physiol. und Pathol.*, 1902, 2, p. 214) conseille l'hyposulfite sodique.

La composition des albumines contenues dans les substances analysées n'étant pas encore connue, il a été impossible de calculer l'azote en matières albuminoïdes comme le propose Ritthausen (*Landw. Versuchstation*, 1896, 47, p. 391). Cet auteur emploie, pour des aliments différents, des facteurs différents correspondant à leur composition. Dans tous les cas, j'ai eu recours au facteur 6.25.

3° *Les matières grasses* ont été dosées d'après Kœnig (*Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe*, Berlin, 1898, II, p. 205). Pour l'extraction, on a employé l'éther purifié par la chaux, comme le recommande Methner (*Chem. Zitg*, 1899, 23, p. 37).

On sait que cet auteur a montré que l'éther du commerce n'est jamais exempt d'alcool et d'eau ; cependant, il donne des résultats peu différents de ceux qu'on obtient avec l'éther absolument pur. D'ailleurs, l'erreur qu'on commet en employant l'éther insuffisamment pur est faible, en comparaison de celle

résultant de ce que l'éther ne dissout pas toutes les matières grasses contenues dans la substance et qu'il dissout en partie quelques autres principes.

4° Le choix de la méthode pour le dosage de la *cellulose* est embarrassant ; il y a peu de composés pour le dosage desquels il ait été proposé un aussi grand nombre de méthodes. Ces méthodes peuvent former deux groupes : les unes, ayant pour but de dissoudre la cellulose, qu'on détermine ensuite dans la solution ; les autres, qui consistent à épuiser la matière par une série de dissolvants qui laissent la cellulose sans altération. Par cette séparation des principes non cellulosiques, on obtient de la cellulose insuffisamment purifiée, ou, si l'on emploie des réactifs trop énergiques, la cellulose est attaquée et dissoute en partie. Ces méthodes sont lentes et incommodes. Un des procédés les plus répandus est celui de Henneberg et Stohmann (*Kœnig, Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe*, Berlin, 1898, II, p. 205), d'après lequel on considère comme cellulose le résidu obtenu après une coction d'une demi-heure avec l'acide sulfurique à 1/4 p. 100 et l'hydrate de potassium à 1/4 p. 100. Nous devons aussi citer le procédé de Klason (*Internat. Congress. f. angew. Chemie*, Berlin, 1903), dans lequel on opère colorimétriquement sur la solution de la cellulose dans l'acide sulfurique concentré.

Parmi les méthodes récemment publiées, celle de Kœnig (*Zeitschr. Untersuch. Nahrungs-und Genussmittel*, 1903, 6, p. 769) et de Rühle (*Internat. Congress. f. angew. Chemie*, Berlin, 1903) me paraît une des plus recommandables, et c'est elle que j'ai employée pour le dosage de la cellulose et de la lignine dans le café et les succédanés du café. La séparation des principes non cellulosiques a été réalisée par la glycérine et l'acide sulfurique, d'après les indications de Kœnig ; le résidu, après filtration, lavage, dessiccation et pesée, donne (après soustraction des matières minérales) la cellulose + la lignine. La lignine mélangée à la cellulose est oxydée par l'eau oxygénée et l'ammoniaque : la cellulose pure qui reste a été lavée, séchée, pesée et incinérée ; la cendre a été pesée et soustraite ; la différence des deux résultats a donné la lignine.

5° Le dosage des *pentosanes* a été effectué par le procédé Councler, modifié par Tollens et Krüger (*Ztschr. Rübenzuckerind.* 46, p. 480) ; d'après cette méthode, on traite par la phloroglucine le liquide obtenu par distillation de la substance avec HCl à 12 p. 100, et l'on pèse le phlorogluside formé. La proportion des pentosanes aux méthylpentosanes, qui sont une partie constitutive et régulière des plantes, n'a pas été déterminée. Des recher-

ches importantes touchant le dosage des furfuroïdes ont été publiées par Andrlík (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.*, 1899, 23. p. 314), Votocek (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.*, 1899, 24, p. 229) et Krœber (*Journ. Landw.*, 1901, 48, p. 357).

6° La *caféine* a été dosée, dans la substance primitive, d'après le procédé Comaille : épuisement par l'eau, extraction par le chloroforme, etc.

7° La détermination *des cendres* contenues dans la substance primitive et leur analyse complète a été exécutée d'après Kœnig (*Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe,* Berlin, 1898, II, p. 186). J'ai évité la perte des alcalis par la lixiviation au moyen de l'eau de la substance carbonisée et par l'addition de cette solution au résidu insoluble calciné. C'est la méthode de Klein (*Chem. Zeit.*, 1903, 27, p. 923) qui convient le mieux au dosage des cendres dans les succédanés de café ; la matière organique, desséchée, est incinérée après addition de magnésie calcinée et à l'aide d'une petite flamme ; en peu de temps, il est possible d'obtenir la cendre complètement exempte de charbon. — Neubauer (*Ztschr. analyt. Chem.*, 1904, 43, p. 14) détermine directement les alcalis dans la substance primitive.

8° La séparation des matières solubles et des matières insolubles a été faite d'après Kœnig (*Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe*, Berlin, 1898, II, p. 208). Le résidu insoluble, séché à la température de 100-105 degrés jusqu'à poids constant, a donné *les matières insolubles* contenues dans la substance ; dans le deuxième résidu, on a déterminé :

9° *Les cendres insolubles* ;

10° L'*azote insoluble* et *les matières albuminoïdes insolubles* ;

11° Par la soustraction des matières grasses, de la cellulose, de la lignine, des cendres insolubles et des matières albuminoïdes insolubles, de toutes les matières solubles, on a eu un aperçu des *autres matières insolubles non azotées* ;

12° L'extrait aqueux de 25 gr. de la substance desséchée a été dilué à 2.500 cc., et son poids spécifique a été déterminé par la balance densimétrique de Mohr-Westfal ; voici les résultats :

Café *Ceylan*	(extrait	de	couleur	jaune foncé)	D = 1.0008
Café de malt (	»	»	»	»)	D = 1.0014
Café de figues (	»	»		rouge brun)	D = 1.0030
Café chicorée (	»	»		rouge brun)	D = 1.0026

13° *Toutes les matières insolubles et les cendres* ont été obtenues par évaporation à siccité, par la dessiccation jusqu'à poids constant et par incinération ;

14° *L'azote soluble des matières albuminoïdes solubles* ;

15° *La dextrine* a été séparée par l'alcool des autres matières solubles, selon les indications de Kœnig (*Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe*, Berlin, 1898, II, p. 210), convertie en dextrose au moyen d'HCl et dosée par la méthode de Chapelle-Pellet (*Bulletin de l'Assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie*, 1900, 18, p. 776), que j'ai modifiée (*Böhm. Ztschr. Zuckerind.*, 1903, 27, p. 678). Dans le travail que j'ai publié sous le titre : *Kritische Studien über einige Wagmethoden zur Bestimmung von reducirenden Zurckern und Vergleichung derselben mit der Zentrifugalmethode*, j'ai prouvé que ce procédé, très simple et très rapide, n'est pas inférieur, au point de vue de la précision, aux méthodes où l'oxyde cuivreux est retenu par l'amiante dans le tube de verre de Soxhlet ou dans le creuset de Gooch. Pour l'ébullition et la centrifugation, je me sers d'éprouvettes en verre dur, à parois épaisses, ayant un diamètre de 2 cm. 5, une hauteur de 12 cm., une capacité de 60 cc. et pesant de 30-35 gr. Chacune d'elles est marquée d'un numéro et d'un trait de jauge à 40 cc. ; la hauteur du liquide doit être partout la même. Il faut préparer la liqueur de Fehling en mélangeant la liqueur cuprique avec un même volume de liqueur de Seignette préparée selon Meissl et Allihn.

On mesure 15 cc. de cette liqueur ; on verse avec la burette graduée la solution sucrée contenant au plus 0 gr. 0625 de dextrose ; puis on dilue à 60 cc. à l'aide de l'eau ; on chauffe d'avance un bain d'huile à la température de 140-150 degrés, et l'on y met les éprouvettes deux à deux. La température s'abaisse, au bout de peu de temps à 115-120 degrés, température à laquelle il faut maintenir le bain ; le liquide commence bientôt à bouillir tranquillement, et l'on entretient l'ébullition pendant deux autres minutes.

Si la solution est parfaitement clarifiée, l'oxyde cuivreux, d'une belle couleur rouge, se précipite ; on essuie les éprouvettes, et on les centrifuge toutes à la fois ; il faut centrifuger toujours un nombre pair d'éprouvettes, afin que l'équilibre soit maintenu dans la centrifugeuse ; on retire avec précaution chacune des éprouvettes hors de la centrifugeuse, et l'on décante assez vite la solution dans un gobelet de verre ; on renverse l'éprouvette sur un morceau de papier à filtrer, pour faire égoutter la solution ; si l'on a bien opéré, l'oxyde cuivreux ne doit apparaître ni sur le fond du gobelet de verre, ni sur le papier à filtrer. Les éprouvettes, parfaitement nettoyées à la surface, sont séchées pendant 3 à 4 minutes à la température de 150-180 degrés, et, après refroidissement, on les pèse.

Les éprouvettes perdent, surtout aux premières analyses, un

peu de poids ; c'est pourquoi il vaut mieux les nettoyer, les dessécher, les peser et corriger, s'il est nécessaire, le résultat de l'analyse. Si l'on multiplie le poids de l'oxyde cuivreux par le facteur 0.888, on obtient le poids du cuivre ; les résultats concordent avec ceux obtenus par la méthode de Meissl-Allihn (*Journ. f. prakt. Chemie,* 1880, 22, p. 46), ou par le procédé de Votocek-Laxa (*Sitz. der kgl. böhm. Gesellsch. Wiss.*, 1897), si l'on cherche dans les tables de Wein la quantité de sucre correspondant à la quantité de cuivre. En multipliant la quantité de dextrose par le facteur 0.90, on obtient la teneur en dextrine.

16° Cette méthode a été aussi employée pour le dosage des *sucres* restés dans l'extrait après la précipitation de la dextrine.

17° En soustrayant les sucres, la dextrine, la caséine, les matières albuminoïdes solubles et les cendres solubles de la quantité totale des matières solubles, on a obtenu la teneur en *autres matières solubles non azotées*.

18° En soustrayant les matières grasses, la cellulose, la lignine, les pentosanes, les sucres, la dextrine, la caféine, toutes les cendres des matières albuminoïdes, on a obtenu le poids des *autres matières non azotées*.

Résultats analytiques. — Ces résultats sont consignés dans le tableau I, qui contient les résultats rapportés à la substance primitive, tandis que le tableau II indique les résultats rapportés à la matière desséchée. Le tableau III contient la composition centésimale des matières solubles et insolubles dans l'eau et celle des cendres.

Le café de figue et le café de chicorée se distinguent par leur teneur relativement considérable en substances solubles dans l'eau, lesquelles forment les 3/4 du poids de la substance sèche, tandis que le café de malt donne les 3/5 de son poids de résidu insoluble ; le café ne cède à l'eau que le quart de son poids. C'est au dosage de toutes les matières solubles dans l'eau que j'attribue la plus grande importance ; la quantité de ces composés, relativement faible dans le café de malt, pourrait être rehaussée à coup sûr en modifiant la fabrication.

Le café de malt et le véritable café sont les plus riches en matières albuminoïdes (1/10 de la matière sèche) ; la plus grande teneur en matières albuminoïdes solubles a été trouvée dans le café et dans la chicorée, tandis que le café de malt contient le plus de matières albuminoïdes insolubles.

Par sa teneur en matières grasses (1/6 de la matière sèche), en pentosanes (1/6 de la matière sèche), en cellulose et en lignine

TABLEAU I.

Teneur centésimale dans la substance primitive.

	Café véritable	Café de malt	Café de figue	Café de chicorée
Humidité	1.96	2.07	7.83	5.99
Matière sèche	98.04	97.93	92.17	94.01
Matières solubles dans l'eau	26.02	41.93	70.99	69.67
Matières insolubles dans l'eau	72.02	56 00	21.18	24.34
Azote total	1.74	1.86	1.19	1.08
Azote soluble dans l'eau	1.10	0 36	0.71	1.08
Azote insoluble dans l'eau	0.64	1.50	0.48	0.00
Matières solubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	6.87	2.26	4.44	6.75
Sucres	1.43	1.73	35.70	18.23
Dextrine	0.90	15.82	2.30	1.40
Caféine	1.12	0 00	0.00	0.00
Cendres	2.44	1.22	3.00	3.62
Autres matières non azotées	13.26	20.90	25.55	39.67
Total	26.02	41.93	70.99	69.67
Matières insolubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	4.00	9.36	3.00	0.00
Matières grasses	15.05	5.24	3.07	2.23
Cellulose	20 92	7.50	5.27	8.13
Lignine	7.18	2.10	0.91	4.21
Cendres	1.21	1.97	1.17	2.26
Autres matières non azotées	23.66	29.83	7.46	7.51
Total	72.02	56.00	21.18	24.34
Matière sèche :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	10.87	11.62	7.44	6.75
Matières grasses	15.05	5.24	3.07	2.23
Cellulose	20.92	7.50	5.27	8.13
Lignine	7.18	2 10	0.91	4.21
Pentosanes	16.27	8.35	5 17	9.21
Sucres	1.43	1.73	35.70	18.23
Dextrine	0.90	15.82	2.30	1.40
Caféine	1.12	0.00	0.00	0.00
Cendres	3.65	3.19	4.47	5.88
Autres matières non azotées	20.65	42.38	27.84	37.97
Total	98.04	97.33	92.17	94.01
Cendres :				
K^2O	2.22	0.58	2.13	3.08
Na^2O	0.06	0.06	0.44	0.41
CaO	0.22	0.12	0.53	0.25
MgO	0.36	0.30	0.29	0.33
Fe^2O^3	0.04	0.06	0.05	0.08
P^2O^5	0.49	1.09	0.68	0.48
SO^3	0 15	0.07	0.17	0.05
SiO^2	0.01	0.84	0.08	0.89
Cl	0.04	0.03	0.05	0.16
Non déterminé	0.06	0.04	0.05	0.15
Total	3.65	3.19	4.47	5.88

TABLEAU II.

Teneur centésimale dans la substance sèche.

	Café véritable	Café de malt	Café de figue	Café de chicorée
Humidité	0.00	0.00	0.00	0.00
Matière sèche	100.00	100.00	100.00	100.00
Matières solubles dans l'eau	26.54	**42.82**	**77.02**	**74.11**
Matières insolubles dans l'eau	73.46	57.18	22.98	25.89
Azote total	1.77	1.90	1.29	1.15
Azote soluble dans l'eau	1.12	0.37	0.77	1.15
Azote insoluble dans l'eau	0.65	1.53	0.52	0.00
Matières solubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	7.01	2.31	4.82	7.18
Sucres	1.46	1.77	**38.73**	**19.39**
Dextrine	0.92	**16.15**	2.49	1.49
Caféine	**1.14**	0.00	0.00	0.00
Cendres	2.49	1.25	3.25	3.85
Autres matières non azotées	13.52	21.34	27.73	42.20
Total	26.54	42.82	77.02	74.11
Matières insolubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	4.08	**9.56**	3.25	**0.00**
Matières grasses	**15.35**	5.35	3.33	2.37
Cellulose	**21 34**	7.66	5.72	8.65
Lignine	**7.32**	2.14	0.99	4.48
Cendres	1.23	2.01	1.60	2.40
Autres matières non azotées	24.14	30.46	8.09	7.99
Total	73.46	57.18	22.98	25.89
Matière sèche :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25)	**11.09**	**11.87**	8.07	7.18
Matières grasses	**15.35**	5.35	3.33	2.37
Cellulose	**21.34**	7.66	5.72	8.65
Lignine	**7.32**	2.14	0.99	4.48
Pentosanes	**16.60**	8.42	5.61	9.80
Sucres	1.46	1.77	**38.73**	**19.39**
Dextrine	0.92	**16.15**	2.49	1.49
Caféine	**1.14**	0.00	0.00	0.00
Cendres	3.72	3.26	4.85	6.25
Autres matières non azotées	21.06	43.38	30.21	40.39
Total	100.00	100 00	100.00	100.00
Cendres :				
K^2O	2.27	**0.59**	2.31	3.27
Na^2O	0.06	0.07	0.48	0.44
CaO	0 22	0.12	0.58	0.27
MgO	0.36	0.31	0.32	0.35
Fe^2O^3	0.04	0.06	0.05	0.08
P^2O^5	0.50	**1.11**	0.74	0.51
SO^3	0.16	0.07	0.18	0.06
SiO^2	0.01	**0.86**	0.09	**0.94**
Cl	0.04	0.03	0.05	0.17
Non déterminé	0.06	0.04	0.05	0.16
Total	3.72	3.26	4.85	6.25

TABLEAU III.

Teneur centésimale pour 100 parties en poids.

	Café véritable	Café de malt	Café de figue	Café de chicorée
Composition des matières solubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25).	26.40	5.39	6.25	9.69
Sucres	5.50	4.13	50.28	26.17
Dextrine	3.46	37.72	3.24	2.00
Caféine	4.30	0.00	0.00	0.00
Cendres	9.38	2.92	4.23	5.20
Autres matières non azotées	50.96	49 84	36.00	56.94
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Composition des matières insolubles dans l'eau :				
Matières albuminoïdes (Az × 6.25).	5.55	16.71	14.16	0.00
Matières grasses	20.90	9.36	14.50	9.15
Cellulose	29.05	13.39	24.88	33.40
Lignine	9.97	3.75	4.30	17.30
Cendres	1.68	3.52	6.94	9.29
Autres matières non azotées	32.85	53.27	35.22	30.86
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Composition des cendres :				
K^2O	60.93	18.32	47.67	52.35
Na^2O	1.72	2.03	9.73	7.01
CaO	6.01	3.63	11.76	4.22
MgO	9.69	9.30	6.56	5.61
Fe^2O^3	0.97	1.82	1.07	1.33
P^2O^5	13.53	34.17	15.30	8.23
SO^3	4.22	2.13	3.72	0.95
SiO^2	0.33	26.19	1.83	15.06
Cl	0.96	0.92	1.21	2.72
Non déterminé	1.64	1.49	1.15	2.52
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

(à peu près 1/3 de la matière sèche), le café véritable surpasse les succédanés analysés.

On trouve le plus de sucres dans le café de figue (2/5 de la matière sèche) et dans le café de chicorée (1/5 de la matière sèche), tandis que le café véritable et le café de malt sont pauvres en sucres. Une grande quantité de dextrine (1/6 de la matière sèche) caractérise le café de malt.

On ne constate pas de différences importantes dans le poids des cendres, et ce n'est que par leur composition détaillée qu'on arrive aux différences intéressantes. La potasse prévaut dans le café véritable (3/5 des cendres), dans le café de figue et dans le

café de chicorée (la moitié des cendres); dans le café de malt, il n'atteint pas même 1/5 du poids des cendres.

Par sa teneur en acide phosphorique (1/3 des cendres), le café de malt surpasse toutes les autres substances analysées ; la proportion de silice la plus élevée se trouve dans le café de malt (1/4 des cendres), et dans le café de chicorée (1/7 des cendres).

La différence la plus importante réside dans la caféine, qui donne sa valeur au café véritable et qui le distingue de tous les succédanés en usage.

A défaut du café, celui de ses succédanés qui convient le mieux est le café de malt, qui donne une infusion appétissante et qui est souvent recommandé, à cause de son manque absolu de caféine, comme produit diététique approprié aux malades chez lesquels le système nerveux doit être ménagé.

Sur l'action des acides nitrique et acétique sur les chromates alcalins,

Par M. Auguste Leuba.

Lorsqu'on désagrège de la chromite par le carbonate de soude, en vue de son dosage gravimétrique, on traite le résidu de la désagrégation par l'eau additionnée d'un acide, afin de décomposer les sels formés. Il semble que l'acide nitrique soit propre à cette décomposition et qu'il puisse y avoir une transformation partielle de l'acide chromique en sel de chrome. L'expérience prouve que pratiquement il n'en est pas ainsi, et, en opérant en présence de l'acide nitrique, nous avons toujours constaté que les hydrates de fer et d'alumine obtenus contenaient du chrome. Nous avons recherché les causes de cette erreur dans l'analyse, et nous pouvons conclure à une action spéciale de l'acide nitrique sur les chromates alcalins, avec formation probable et momentanée d'un sel de chrome précipitant par l'ammoniaque à l'état d'hydrate. Voici les résultats de nos recherches :

Pour opérer sur un sel très pur, nous avons employé du bichromate de potassium plusieurs fois recristallisé ; une solution de ce sel, évaporée à siccité deux fois au moins avec de l'acide nitrique, laissait un résidu qui était entièrement soluble dans l'eau et qui, par addition d'ammoniaque, donnait un précipité vert d'hydrate de chrome.

Les résultats suivants ont obtenus :

2 gr. de bichromate de potassium, dissous dans l'eau, ont été évaporés à siccité deux fois avec 50 cc. d'AzO^3H dilué. Le résidu, repris par l'eau et additionné d'ammoniaque, donne un précipité

vert d'hydrate de chrome, qui, lavé, desséché et calciné, a donné 0 gr. 0915 d'hydrate de chrome, ce qui correspond à 8,84 p. 100 de bichromate transformé (ces chiffres sont la moyenne de trois déterminations). L'essai, répété avec de l'acide concentré, donne un chiffre un peu plus faible, soit 0 gr. 0900 d'hydrate de chrome ou 8,68 p. 100 de bichromate décomposé.

Les résultats ci-dessus montrent qu'il y a transformation d'une partie du bichromate en sel de chrome, précipitant par l'ammoniaque, et expliquent la présence du chrome dans le précipité d'hydrates de fer et d'alumine de la chromite.

Nous n'avons pas trouvé, dans nos recherches bibliographiques, d'indications relatives à cette transformation ; les auteurs admettent plutôt la formation de trichromate de potassium, mais il s'agit sans doute, dans notre cas, d'un sel où le chrome joue le rôle de base. Peut-être se forme-t-il un nitrate de chrome, sel instable, facilement décomposable à chaud. Nous nous proposons de poursuivre nos recherches à ce sujet.

Nous avons fait des essais identiques, mais en opérant à froid ; pour cela, nous avons laissé les mêmes quantités de bichromate et d'acide nitrique en contact à froid pendant 48 heures, puis nous avons ajouté au mélange une quantité d'ammoniaque suffisante ; au bout de quelques heures, nous avons constaté la formation des quantités suivantes d'hydrate de chrome :

1) AzO^3H dilué : 0 gr. 0020, soit 0,19 p. 100 de bichr. décomp.
2) AzO^3H concentré : 0 gr. 0021, soit 0,20 p. 100 de — —

Il y a donc, à froid déjà, une action suffisante pour fausser les résultats d'une analyse.

L'acide acétique agit d'une façon semblable : les mêmes essais, effectués avec cet acide, dans des conditions identiques, ont accusé un chiffre de 0 gr. 0744 d'hydrate de chrome, ce qui correspond à 7,18 p. 100 de bichromate transformé. Ce chiffre montre que l'acide acétique doit être également rejeté comme moyen d'acidification dans le cas de l'analyse de la chromite.

Nous indiquerons, du reste, dans une autre note, la méthode la plus exacte pour effectuer l'analyse de ce minéral.

Ajoutons que l'acide acétique agit à froid comme AzO^3H. Nous avons ainsi obtenu 0,18 p. 100 de bichromate transformé.

Acide sulfureux pur comme réactif ; sa préparation,

Par M. L'Hôte.

En consultant les divers traités de chimie, ainsi que les guides de manipulations, on trouve que, pour obtenir une solution d'acide sulfureux, on fait passer le gaz dans l'eau distillée récemment bouillie ; on ajoute que, dans ces conditions, la solution contient toujours une petite quantité d'acide sulfurique, décelable par le chlorure de baryum.

On prépare une solution d'acide sulfureux pur en substituant à l'eau distillée bouillie de l'eau distillée bouillante. Le gaz peut être préparé avec l'acide sulfurique et le cuivre. Cette réaction donnant lieu à un dégagement tumultueux et à une mousse abondante, il est recommandé de monter l'appareil la veille.

Le procédé de Knezauvek, avec l'acide sulfurique et le charbon de bois bien calciné, est préférable. Le gaz passe dans un flacon laveur contenant de l'eau distillée, puis arrive, par un tube courbé à angle droit, au fond d'un petit flacon à l'émeri de 125 cc. de capacité, préalablement chauffé (on prépare d'avance un certain nombre de ces petits flacons). Dans l'espace compris entre le tube et le goulot, on place un petit entonnoir, par lequel on verse de l'eau bouillante ; en retirant peu à peu le tube, le flacon est rempli complètement, puis bouché et retourné sur le mercure. On dispose de même un deuxième flacon, et ainsi de suite, jusqu'à cessation de dégagement du gaz.

La solution ainsi préparée présente les caractères suivants : elle ne trouble pas par le chlorure de baryum ; additionnée d'ammoniaque, elle produit des fumées, et elle donne, avec le chlorure de baryum, un abondant précipité de sulfite complètement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Enfin, elle se comporte comme un réducteur énergique avec le chlorure d'or, le bichromate de potasse, le permanganate de potasse, le nitrate de protoxyde de mercure, etc.

Formule donnant le poids de l'extrait du lait au moyen du poids spécifique et de la matière grasse,

Par M. A. Demichel.

En 1883, dans sa *Chimie des industries du sucre*, M. H. Leplay rappelle que, dès 1830, Dubrunfaut a proposé de déterminer approximativement le poids du sucre, dans les jus de betteraves, d'après l'accroissement de la densité par rapport à l'eau.

Plus tard, en 1861, M. J. Salleron s'est servi de la même formule pour apprécier la quantité de sucre existant dans les moûts de raisin, et, plus récemment, en 1881, calculant des tables pour l'usage du mustimètre, d'après la même formule, il tint compte d'une correction de 30 gr., attribuant ce poids moyen aux diverses substances qui accompagnent le sucre.

Mais déjà, en 1877, M. Houdart avait montré que la densité moyenne des matières solides du vin est sensiblement constante et égale à 1,94. C'est ce dernier résultat qui sert de base à l'œnobaromètre.

L'année suivante, en 1878, M. E. Barbet démontra, à son tour, que les substances non-sucre des jus de betteraves ont aussi une densité moyenne à peu près constante, 1,959, à peine différente de celle trouvée pour les matières solides des vins.

Ces rapprochements permettent de supposer que, dans d'autres cas, on pourrait rencontrer la même propriété, et j'ai examiné, à ce point de vue particulier, le lait, considéré comme constitué essentiellement par de l'eau, de la matière grasse, qu'on sait doser avec facilité et exactitude, et diverses matières connues ou inconnues (caséine, lactose, sels minéraux ou organiques, etc.).

Si ces divers éléments restent assez comparables à eux-mêmes pour qu'on puisse admettre la constance de leur composition, il est permis de supposer que leur densité moyenne ne varie guère, puisque les variations ne seraient dues qu'aux changements dans les proportions des divers éléments. Or, nous savons qu'ils sont assez restreints, puisqu'on a pu fixer, pour l'extrait total, un chiffre moyen de 13 p. 100.

On a, d'ailleurs, proposé diverses formules empiriques, permettant de calculer le poids de l'extrait, lorsqu'on connaît simplement la densité et la richesse en beurre. A titre d'exemple, je ne citerai que la plus connue de ces formules, celle de Fleischmann : $t = 1{,}2\,f + 2.665\,\frac{100\,s - 100}{s}$ (t représentant le résidu sec, f la matière grasse, et s le poids spécifique).

Admettant donc provisoirement la constante recherchée, nous pouvons suivre exactement la méthode utilisée pour l'œnobaromètre.

Désignant par P le poids du litre, par A celui de l'eau, par G celui de la matière grasse et par S celui des substances non-beurre, on écrit l'égalité évidente :

$$P = A + G + S.$$

Si nous désignons, en outre, par g le poids spécifique de la

matière grasse et par c le poids spécifique moyen des substances autres que l'eau et la matière grasse, nous pouvons aussi écrire l'équation des volumes :

$$1.000 \text{ cc.} = \frac{A}{1} + \frac{G}{g} + \frac{S}{c}.$$

Par élimination de A, on trouve :

$$S = \frac{P - 1.000 - G\left(1 - \frac{1}{g}\right)}{1 - \frac{1}{c}}.$$

Cette formule donnera une valeur approchée de S, si l'on connaît, avec une certaine approximation, les poids spécifiques g et c.

En ce qui concerne g, le Dr Gerber a trouvé que 200 cc. de crème pèsent 190 gr., ce qui donne $g = 0{,}95$, et, comme il est vraisemblable que cette pesée est exacte à moins de 1 gr. près, il s'ensuit que g est connu à moins de $\frac{1}{200} = 0{,}005$ près.

En introduisant cette valeur de g dans la formule ci-dessus et résolvant par rapport à c, on trouve :

$$c = \frac{S}{S - P + 1.000 - 0{,}053\,G}.$$

Une table, calculée par le Dr Siats et publiée par le Dr Gerber, va permettre d'utiliser cette expression. Elle contient un grand nombre de résultats pour lesquels on connaît à la fois P, G et S. En empruntant à cette table 14 séries de données particulières, comprenant toutes les densités et toutes les richesses en beurre, et leur appliquant la formule, on trouve, comme moyenne : $c = 1.603$, avec les valeurs extrêmes 1,59 et 1,61.

Il est donc permis de regarder c comme une constante au même degré d'approximation que les nombres analogues trouvés pour les vins et les jus de betteraves.

En transportant cette valeur dans l'expression de S, et posant, pour simplifier, $P - 1.000 = p$, on ramène la formule primitive à la forme simple :

$$S = 2.659\,p + 0{,}14\,G.$$

On peut construire facilement une table à double entrée ou un abaque remplaçant cette formule.

Il est bon de faire remarquer que la valeur moyenne $c = 1{,}603$ repose sur $g = 0{,}95$ résultant des pesées du Dr Gerber. Si

d'autres expériences plus précises conduisaient à modifier cette dernière quantité, il s'ensuivrait aussi un changement de *c*; mais un calcul différentiel montre facilement qu'une altération de *g* égale à 0,01 a pour résultat une altération sensiblement égale de *c*. En tous cas, il ne s'ensuivrait que de légères modifications aux coefficients de la formule ; sa forme ne changerait pas.

Il est facile aux chimistes qui exécutent de nombreuses analyses de lait de vérifier si cette formule s'accorde avec les résultats obtenus.

Dosage du phosphore et de l'arsenic dans leurs combinaisons organiques,

Par M. C. Monthulé.

Plusieurs procédés ont été employés jusqu'à ce jour pour dégager le phosphore et l'arsenic de leurs combinaisons organiques et en effectuer le dosage : oxydation par l'acide azotique en présence du permanganate de potasse (procédé Marie), emploi de la méthode Kjeldahl d'après Gérota, etc.

Ces méthodes sont susceptibles de fournir des résultats exacts, mais donnent lieu à une manipulation longue et délicate.

Le procédé suivant, dont j'ai déjà exposé sommairement le principe dans la *Presse médicale* du 10 décembre 1902, présente des difficultés opératoires moins considérables et donne des résultats aussi satisfaisants.

Il consiste à traiter le corps soumis à l'analyse par l'acide azotique en présence de la magnésie. J'emploie habituellement de la magnésie calcinée, dissoute dans l'acide azotique à 1,38, de façon à obtenir une liqueur contenant 10 gr. de magnésie pour 100 cc.

La quantité de réactif à employer varie naturellement suivant la masse de matière organique à détruire.

Il suffit généralement que cette masse, supposée solide, soit complètement immergée dans le liquide.

Le mélange, introduit dans une capsule de porcelaine, est évaporé au bain-marie, desséché au bain de sable, puis calciné au rouge naissant ; la combustion a lieu sous forme de déflagration très lente, sauf le cas de présence d'un grand excès d'alcalis libres ou carbonatés dans le corps soumis à l'analyse, auquel cas il est utile d'augmenter la proportion de magnésie, afin d'atténuer la violence de la déflagration.

La capsule est retirée du moufle sans prolonger la calcination, et, s'il reste encore un résidu charbonneux, on l'imprègne d'acide

azotique pur, après quoi on renouvelle l'évaporation et la calcination. Deux opérations suffisent généralement.

Après la disparition des dernières traces de matière charbonneuse, il reste, dans la capsule, un résidu contenant de la magnésie calcinée, du pyrophosphate ou du pyroarséniate de magnésie, et, accidentellement, de la chaux et des nitrates alcalins. Ce résidu, repris par HCl, donne, avec l'ammoniaque, un précipité de phosphate ou d'arséniate ammoniaco-magnésien, qu'il est facile de peser sous forme de pyrophosphate ou de pyroarséniate, après avoir éliminé la chaux s'il y a lieu.

Cette méthode m'a donné de bons résultats dans un certain nombre d'essais sur la lécithine, les glycérophosphates, les cacodylates, les méthylarsinates et autres composés analogues.

(*Travail fait au Laboratoire municipal de Paris*).

Dosage des lies et tartres,

Par M. P. Carles.

Méthodes empiriques et scientifiques. — Tous les ans, au commencement de la campagne des tartres, et plus encore cette année que les années précédentes, aussi bien de France que de l'étranger, on nous écrit ceci : « J'achète mes lies et mes tartres bruts « selon leur rendement évalué par la méthode de la cristalli- « sation, et, lorsque je veux les revendre à l'étranger ou même « quelquefois en France, on ne veut plus me les acquérir que « d'après leur rendement à certaines méthodes scientifiques « pour lesquelles l'intervention d'un chimiste spécial est indis- « pensable, car elles nous sont inconnues. Pourriez-vous m'indi- « quer le rapport qui existe entre la première et les autres, afin « que je *puisse bien établir mes prix d'achat* ? »

Avec la méthode de cristallisation à la casserole, on peut avoir à résoudre trois cas différents :

1° Si la matière, tartre ou lie, ne contient que du bitartrate de potasse, elle ne dose évidemment que ce sel-là ; mais nous allons voir que les cristaux obtenus sont *toujours* impurs ;

2° Si la matière ne contient que du tartrate de chaux, qui a cependant une bonne valeur marchande, il ne vient *rien* à la cristallisation ;

3° Si la matière tartreuse est formée par un mélange de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux, tous deux viennent combinés dans les cristaux, et le tartrate de chaux ne reste insoluble que s'il est en grand excès.

Cet entraînement, dans les cristaux solubles, du tartrate de chaux insoluble tient à ce qu'il devient partiellement soluble en présence du bitartrate de potasse. Il est toutefois une autre matière qui facilite plus encore son passage dans ces mêmes cristaux : c'est le pigment bleu du raisin ou du vin.

Ce pigment, abondant dans les teinturiers, les jacquez et même dans quelques cépages indigènes à fruits très colorés, est le premier qui passe dans les lies de débourrage, parce que sa nature très ferrugineuse le rend fort oxydable. Voilà pourquoi il abonde dans les premières lies. Lorsque le bitartrate de potasse, le tartrate de chaux et le pigment bleu se rencontrent dans une lie, ils s'unissent intimement dans l'eau bouillante, et ils donnent lieu, par refroidissement, à des cristaux légers, nacrés, micacés, brillants comme du sable de rivière. Malheureusement ces cristaux sont d'autant plus tendres qu'ils sont plus ferrugineux, et alors, sous la moindre pression, ils se réduisent en poudre, et l'eau de lavage les entraîne sans peine.

Tous ces détails font pressentir la variabilité de composition des cristaux obtenus à la casserole. En voici, du reste, des exemples. Ils ont été pris au hasard et tous ont été obtenus à la température uniforme de la cave. Tous ont été finalement titrés à la liqueur sodique contrôlée.

Lies : 57 — 74,8 — 76 — 80,7 — 82 — 87,5 — 88 — 90,5 — 91 — 95.

Tartres : 91 — 91,5 — 93,5 — 93,7 — 94 — 94,25 — 94,5 — 94,6 — 95 — 95,25, soit, en moyenne, 82 pour les lies et 93,8 pour les tartres ; ce qui, en moyenne encore, diminue le rendement en bitartrate réel de 18 pour 100 pour les lies et de 6 pour 100 pour les tartres.

C'est afin de parer à cette incertitude et de savoir exactement ce qu'ils vont obtenir à l'usine avec ces matières, que les raffineurs ne s'intéressent qu'au bitartrate de potasse *pur* qu'elles renferment et que les fabricants d'acide tartrique n'envisagent que l'acide tartrique pur, quelle que soit la forme chimique qu'il affecte.

Pour le dosage du bitartrate de potasse seul, il y a plusieurs méthodes aujourd'hui adoptées partout. Ce sont celles de Teschmacher, Klein et Actual. Il est entendu que, si les lies et tartres dosés ci-dessus à la casserole avaient été titrés par une de ces trois méthodes, ils auraient subi un déchet de 18 pour 100 en moyenne pour les lies et de 6 pour 100 pour les tartres.

Cependant, *fait très important à noter*, les lies nacrées, tendres, ferrugineuses, dont nous avons parlé, font exception. Très sou-

vent elles donnent un rendement *plus élevé* à l'un des essais scientifiques, notamment au Klein, qu'à la casserole. Cela tient à leur friabilité et à leur entraînement facile aux lavages de la casserole.

Pour le dosage de l'acide tartrique total, existant à la fois sous forme de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux, on emploiera la méthode Goldemberg (1898) ou la méthode Carles (1903).

Par conséquent, entre la méthode de cristallisation à la casserole et les méthodes scientifiques, il n'y a, le plus souvent, que des rapports irréguliers et de hasard.

A tout dire, cependant, chacune des méthodes précédentes a des qualités spéciales, selon la nature de la matière tartreuse à essayer.

Ainsi, lorsqu'il s'agit d'un raffiné, le mieux est de le doser à la liqueur sodique, titrée elle-même avec du bitartrate de potasse chimiquement pur, fait par synthèse, séparé en petits cristaux ultérieurement broyés, puis desséchés à 100 degrés.

Si c'est un tartre brut riche, on aura recours indifféremment aux méthodes Teschmacher, Klein, Actual.

Si c'est une lie gommeuse, visqueuse, pauvre, on choisira l'essai américain Actual.

Si c'est une lie riche en pigment bleu, fournissant des cristaux tendres et nacrés, on aura recours à la méthode Klein.

Si la matière est de nature mixte, avec prédominance du bitartrate de potasse, nous recommandons l'essai de Goldemberg (1898).

Si, au contraire, c'est le tartrate de chaux qui domine, on se trouvera mieux de la méthode Carles (1903). Cette méthode devra être aussi préférée, si la matière contient du malate de chaux (Charentes) ou du phosphate d'alumine (Espagne).

Enfin, lorsqu'il s'agit de résidus d'usine contenant à la fois des phosphates de fer, de chaux, d'alumine, du plâtre et de l'acide tartrique sous forme indéterminée, on se trouvera également bien des méthodes Goldemberg (1898) et Carles (1903).

Quant à la casserole, on ne devra l'employer que comme guide dans l'achat des petits lots d'une région limitée et pour des matières dont la composition générale a été déjà éprouvée par les essais scientifiques. On sait que, toutes choses égales, ses rendements sont diminués par le temps chaud et augmentés par le froid de l'hiver. On se méfiera des casseroles de terre fortement craquelées. et on leur préférera celles en grès à demi-fondu dites en caillou.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Epuration bactérienne des eaux de source et de rivière au moyen du sable fin. — MM. MIQUEL et MOUCHET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 16 mai 1904). — Ce procédé, qui diffère essentiellement de ceux employés en Europe et en Amérique pour l'épuration des eaux de lacs et de rivières, consiste à faire arriver l'eau à épurer au-dessus d'une masse homogène de sable fin, de un mètre d'épaisseur environ, soutenu par une couche de gravier convenablement drainée. L'eau distillée aussi uniformément que possible à la surface du filtre, disparaît rapidement et abandonne, dans les premières couches de sable, les bactéries et les particules solides qu'elle charrie ; après avoir cheminé lentement, sous l'action de la pesanteur, dans le sable fin, elle s'échappe librement de la base du filtre, clarifiée et épurée au point de vue bactériologique.

Ce qui fait l'originalité de ce procédé, c'est que l'arrivée de l'eau est proportionnée à son débit et que le filtre n'est pas submergé comme dans les procédés en vigueur.

Les essais de MM. Miquel et Mouchet ont porté sur des eaux de sources et aussi sur des eaux impures, telles que celles du canal de l'Ourcq, qui contient 10.000 coli-bacilles par litre, et jamais ce bacille n'a été retrouvé dans les eaux traitées d'après leur procédé.

Les bassins épurateurs dont ils se servent sont d'une construction facile et n'ont, pour ainsi dire, pas besoin de surveillance ; leur bon fonctionnement est assuré lorsque la quantité d'eau dont les filtres sont chargés ne dépasse pas un volume d'environ 400 cc. par mètre carré et par minute, ce qui correspond à une tranche d'eau de 576 millimètres par 24 heures.

Réaction de la thalléioquinine pour caractériser la quinine. — M. LÉGER (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mai 1904). — M. Léger fait connaître les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir, avec l'eau bromée, la réaction d'André, dite réaction de la thalléioquinine, qui sert à caractériser la quinine.

Dans les Pharmacopées suisse et italienne, cette réaction est indiquée comme pouvant servir à apprécier la richesse d'un quinquina en quinine ; les essais qu'a faits M. Léger lui ont permis de constater que cela n'est pas possible. En effet, il a pris deux tubes, dans chacun desquels il a introduit 10 cc. d'eau bromée étendue (préparée avec 1 cc. cube d'eau bromée saturée et 100 cc. d'eau) ; dans l'un de ces tubes, il a ajouté 1 cc. de

solution de quinine à 2 p. 100 et 5 gouttes d'ammoniaque ; il a obtenu la coloration verte caractéristique ; dans le deuxième tube, il a ajouté 1 cc. de solution de quinine à 6 p. 100 et 5 gouttes d'ammoniaque ; la coloratien qui s'est produite était bien moins prononcée que dans l'autre tube, bien que la proportion de quinine fût trois fois plus considérable.

Réaction du véronal. — M. LEMAIRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1904). — D'après M. Lemaire, le véronal (diéthyl-malonylurée) donne à froid un précipité blanc avec le réactif au sulfate mercurique de M. Denigès. Nous rappelons que ce réactif se compose de :

Oxyde mercurique. . .	50 gr.
Acide sulfurique. . . .	200 cc.
Eau distillée.	1 000 cc.

On ajoute l'oxyde dans le mélange encore chaud d'acide et d'eau ; après refroidissement, on filtre, s'il y a lieu.

Réactions de quelques dérivés de l'acide gallique. — M. LEMAIRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1904). — Les essais de M. Lemaire ont été faits avec 2 centigr. du corps à essayer, qu'il a mis en présence de 2 cc. d'une solution de métavanadate de soude à 5 p. 1000 ou d'une solution de métavanadate d'ammoniaque à 2 p. 1000. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	MÉTAVANADATE DE SOUDE	MÉTAVANADATE D'AMMONIAQUE
Acide gallique.	Coloration vert-bleu foncé.	Coloration vert-bleu foncé.
Tannin	Id.	Id.
Dermatol . . .	Coloration brune à froid, verte à chaud.	Coloration brune à froid, verte à chaud.
Airol.	Coloration jaune sale, avec dépôt rouge. Coloration verdâtre à chaud.	Coloration jaune verdâtre, devenant jaune ocreux. Coloration brune à chaud
Gallanol	Coloration jaune à froid. Coloration vert foncé, puis bleue à chaud.	Coloration jaune à froid. Coloration bleue à chaud.
Tannigène . . .	Coloration brune à froid, verte à chaud.	Coloration brune à froid, verte à chaud.
Tannalbine. . .	Coloration brune à froid, verte à chaud.	Coloration brune à froid, verte à chaud.
Tannoforme . .	Coloration gris violacé, puis vert foncé.	Coloration vert-brun, bleu-verdâtre à chaud.

Analyse d'un opium indigène. — MM. LUTZ et GUÉNOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'avril 1904). — MM. Lutz et Guénot ont analysé un opium récolté sur des pieds

de *papaver somniferum* cultivés par l'un deux dans un jardin comme fleurs d'ornement. La récolte de l'opium avait été pratiquée en incisant obliquement les capsules à l'aide d'un canif, et le suc concrété avait été recueilli le lendemain.

Cet opium contenait :

Eau.	3.846 p. 100
Morphine.	2 214 —
Narcotine	0.109 —
Codéine	2.815 —

L'intérêt de cette analyse réside dans les proportions considérables de codéine que renfermait cet opium, proportion qui était supérieure à celle de la morphine, ce qui n'a jamais été constaté dans les analyses d'opiums indigènes faites antérieurement par d'autres expérimentateurs, Aubergier, entre autres. Ces écarts proviennent peut-être d'une transformation que subissent les alcaloïdes au cours de la dessiccation du latex, à moins qu'ils ne résultent des différences que présente la nature du sol.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Un nouveau minerai d'uranium. — (*Engineering and mining Journ.*, 1904, p. 922). — Sir W. Ramsay étudie actuellement un nouveau minerai provenant de Ceylan, qui, lorsqu'il est chauffé, dégage 3 cc. 5 d'hélium par gr. et qui, lorsqu'il est fondu avec du sulfate de soude, donne jusqu'à 9 cc. 5 d'hélium. Il contient 8 à 12 p. 100 d'uranium, moins de 1 pour 100 de thorium et de très petites quantités de cérium, de lanthane et de didyme.

La détermination des équivalents indique la présence d'un élément ayant environ 177 comme poids atomique et correspondant à une lacune dans la table des poids atomiques. Il y a aussi d'autres corps présents, qui n'ont pas pu être identifiés avec les éléments connus.

P. T.

Dosage de l'étain dans les résidus. — M. G.-L. MAC-KENZIE (*Engineering and mining Journ.*, 1904, p. 928). — On prend de 1 à 5 gr. de minerai, selon sa richesse présumée ; on recouvre la prise d'essai d'eau régale. et l'on chauffe presque au point d'ébullition pendant 20 minutes, plus longtemps s'il y a du tungstène ; on dilue avec de l'eau chaude ; on filtre chaud et on lave à l'eau chaude, particulièrement dans le cas de la présence du plomb.

Si le minerai contient de l'argent ou du tungstène, on fait digérer pendant 10 minutes avec de l'eau ammoniacale chaude ; on filtre ; on lave et l'on calcine.

Le résidu est principalement composé de silice, d'acide stannique, de petites quantités d'oxyde de fer, de silicates insolubles, d'un peu de soufre et de chlorures insolubles et d'oxydes produits par l'action oxydante de l'eau régale.

S'il y a du tungstène dans l'échantillon, le résidu contient de l'acide tungstique. Ce résidu peut aussi contenir, mais rarement, un peu d'acides niobique ou tantalique, qui faussent légèrement les résultats.

Réduction de l'acide stannique. — La prise d'essai est chauffée au rouge sombre dans un tube à combustion pendant 40 minutes dans un courant de gaz d'éclairage ; on purge le tube d'air, et, lorsqu'il est rempli de gaz, on chauffe le minerai contenu soit dans une nacelle de porcelaine, soit à même le tube, à l'aide d'un bec papillon. A l'endroit où se trouve le minerai, on couvre le tube d'une feuille d'amiante ; l'essai se recouvre d'une légère couche de carbone, mais cela ne nuit aucunement ; lorsque la réduction est terminée, on verse le minerai réduit dans un vase d'Erlenmeyer, et on l'attaque avec HCl concentré, additionné d'environ 2 cc. d'une solution de permanganate de potasse à 10 p. 100 ; on chauffe presque à l'ébullition pendant 20 minutes, en agitant de temps en temps : vers la fin, on ajoute quelques gouttes de permanganate de potasse ; on dilue ; on filtre et on lave. Les métaux sont convertis en chlorures ; on neutralise partiellement par le bicarbonate de sodium ; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; le précipité de sulfure d'étain est jaune ou jaune-brunâtre ; on laisse reposer, et l'on filtre ; on lave avec une solution d'acétate d'ammoniaque contenant un peu d'acide acétique libre ; on sèche et l'on calcine avec les précautions ordinaires.

P. T.

Détermination quantitative des chlorates, bromates et iodates, au moyen du persulfate de potasse en présence de substances organiques. — M. HEINRICH BRUNNER (*Journal suisse de chimie et de pharmacie* du 23 avril 1904). — Si, à une solution d'un chlorate, d'un bromate ou d'un iodate, on ajoute AzO^3H, du nitrate d'argent, du persulfate de potasse et une substance organique (acide acétique, alcool, glycérine, sucre, acide salicylique, aldéhyde acétique, aldéhyde formique, etc.), on obtient, en chauffant, un dépôt de chlorure ou de bromure ou d'iodure d'argent, et la réaction est assez complète pour se prêter à une détermination quantitative. L'aldéhyde formique est la substance qui donne les meilleurs résultats ; on réussit moins bien avec l'acide sulfureux.

On opère de la manière suivante : on dissous dans 20 cc. d'eau

0 gr. 20 du chlorate, bromate ou iodate à analyser ; on ajoute à la solution 5 cc. d'AzO^3H (D = 1.2), 0 gr. 50 de nitrate d'argent et 3 gr. de persulfate de potasse ; on chauffe à 80-90 degrés, et l'on ajoute de l'aldéhyde formique jusqu'à séparation du chlorure ou du bromure ou de l'iodure d'argent ; on active la précipitation à l'aide de 5 cc. d'alcool ; on recueille le précipité sur un filtre ; on le lave, et, comme les combinaisons halogénées de l'argent ainsi obtenues sont toujours colorées en violet, il faut les traiter, après dessiccation, dans un creuset de porcelaine, avec un peu d'AzO^3H et d'HCl.

Au lieu de faire l'analyse par pesées, on peut faire un dosage volumétrique, en appliquant la méthode Charpentier-Volhard ; on procède de la même façon, sauf qu'on remplace le nitrate d'argent par un excès d'une solution décinormale de ce sel ; on titre alors l'excès à l'aide du sulfocyanure de potassium, en présence de l'alun de fer comme indicateur.

On peut appliquer ce procédé à la détermination des perchlorates (1).

Moyen de différencier le méthylarsinate de soude et le cacodylate de soude. — M. D. VITALI (*Apotheker Zeit.*, 1903, p. 887). — En faisant agir le zinc et HCl ou SO^4H^2 sur les cacodylates, il se dégage des vapeurs blanches ayant l'odeur du cacodyle ; avec le méthylarsinate de soude, il ne se produit pas de vapeurs, et le liquide devient vert-jaunâtre, puis il se forme, à la surface du liquide, une couche blanche, qui devient rouge après le dégagement d'hydrogène terminé.

Au contact d'une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain, le cacodylate de soude donne à chaud des vapeurs d'oxyde de cacodyle ; le méthylarsinate de soude n'en donne pas ; si l'on continue à chauffer, il se sublime, dans les parties froides du tube, une substance blanche, qui devient jaune-citron, puis le liquide prend une coloration rougeâtre, qui devient brune ; la partie sublimée passe successivement au rouge, au violet et au brun.

Avec le bichlorure de mercure, le cacodylate de soude donne un précipité blanc ; le méthylarsinate de soude donne un précipité blanc-jaunâtre, qui passe au rouge-brun.

(1) Dans une note publiée par M. Brunner dans le *Journal suisse de chimie et de pharmacie* du 30 avril 1904, cet expérimentateur fait remarquer qu'au cours de ses recherches, il a constaté que la présence du persulfate n'est pas nécessaire et que la réduction des chlorates, bromates et iodates se produit avec l'aldéhyde, avec l'alcool, avec la glycérine, et, sans persulfate, mais M. Brunner ne peut affirmer que la réduction se fasse complètement. M. Brunner se livrera à de nouveaux essais dans le but de savoir si ces substances organiques, employées seules, sont préférables aux agents réducteurs, comme l'acide sulfureux, le sulfate ferreux, le zinc, etc.

Avec le nitrate d'argent, le cacodylate de soude donne un précipité blanc, qui noircit ; le méthylarsinate de soude donne un précipité blanc, qui jaunit et qui redevient blanc par addition d'un excès de nitrate d'argent. Le mélange noircit lorsqu'il est chauffé.

Recherche du jaune d'œuf dans la margarine. — M. G. PENDLER (*Zeits. f. Unters. d. Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 977). — L'addition de jaune d'œuf à la margarine (brevet Bernegan) a pour but de lui donner certaines propriétés du beurre naturel, notamment le brunissement, le mousseux et l'absence de projections pendant la cuisson. Pour caractériser la présence du jaune d'œuf dans la graisse, on traite celle-ci par l'eau salée ; la solution obtenue est mélangée avec son volume d'HCl fumant ; après une minute d'ébullition, le liquide se trouble, probablement par suite de la décomposition de la lécithine ; en peu de temps, le trouble se réunit d'une manière caractéristique, pour former un anneau blanc à la surface, contre les parois du tube.

On doit faire aussi la recherche des matières colorantes de l'œuf. 300 gr. de margarine sont maintenus pendant 2 à 3 heures au bain-marie à 50 degrés ; on verse dans un entonnoir à séparation préalablement chauffé, et l'on traite par 150 cc. d'eau salée à 2 p. 100 ; la solution aqueuse obtenue est filtrée après refroidissement ; à 10 cc. de liqueur limpide, on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 à 1 p. 100 ; on fait bouillir ; on refroidit, et l'on agite fortement pendant quelques minutes avec 2 cc. d'éther. Si la couche éthérée est colorée en jaune, il peut y avoir du jaune d'œuf, mais cette réaction a besoin d'être confirmée, car il existe des matières colorantes de la margarine donnant la même réaction.

On obtient un résultat plus certain par la recherche de la vitelline ; on soumet à la dialyse le liquide salé obtenu par extraction et rendu absolument limpide par filtration ; on traite 50 cc. de solution, et la dialyse est terminée après 5 ou 6 heures. Si le liquide s'est troublé nettement et si l'addition de chlorure de sodium lui rend sa limpidité, on peut conclure à la présence de la vitelline et par suite du jaune d'œuf. E. S.

Recherche de l'antifébrine. — MM. ACH. GRÉGOIRE et J. HENDRICK (*Bulletin de l'Association belge des chimistes* de février 1904). — On sait que, pour constater si les vaches sont ou ne sont pas tuberculeuses, on leur injecte de la tuberculine, qui produit une élévation de température chez celles qui sont atteintes de tuberculose plus ou moins avancée. Il paraît que, lorsqu'on veut importer en Belgique des vaches tuberculeuses, on leur administre de l'antifébrine, qui, à cause de son

action antithermique, empêche la réaction que produit l'injection de tuberculine.

MM. Grégoire et Hendrick ont étudié les diverses réactions permettant de reconnaître la présence de l'antifébrine ou acétanilide dans l'urine des vaches ; ils ont expérimenté plus particulièrement le procédé indiqué par Müller.

On considère l'antifébrine comme se transformant dans l'organisme en paramidophénol, lequel est éliminé à l'état de combinaison sulfoconjuguée ; Müller fait bouillir pendant quelques minutes l'urine avec un quart de son volume d'acide chlorhydrique, afin de décomposer la combinaison sulfoconjuguée. Comme HCl attaque en même temps les matières organiques de l'urine, on obtient un produit brun, qui masque la réaction de l'indophénone que donne le paramidophénol.

Pour remédier à cet inconvénient, Müller conseille d'épuiser la substance au moyen de l'éther. MM. Grégoire et Hendrick ont constaté qu'il est nécessaire de neutraliser préalablement la solution à l'aide du carbonate de chaux, afin d'obtenir le passage du paramidophénol dans l'éther.

Même en employant cette précaution, on obtient encore un liquide brunâtre, dans lequel la coloration de l'indophénone est difficile à reconnaître : d'autre part, HCl présente l'inconvénient de provoquer, lorsqu'il est en contact avec l'urine, le dégagement d'une odeur insupportable. MM. Grégoire et Hendrick se sont demandé s'il ne serait pas possible de supprimer le mélange d'HCl avec l'urine, et si la combinaison sulfoconjuguée ne passerait pas directement en solution dans l'éther ; leurs prévisions se sont réalisées.

Voici comment ils opèrent : l'urine est acidulée par l'acide phosphorique, puis agitée avec de l'éther ; on sépare la liqueur éthérée ; on l'évapore en présence d'une certaine quantité d'eau, pour éviter l'oxydation éventuelle au contact de l'air ; on obtient ainsi une solution aqueuse, qu'on additionne d'HCl, et l'on fait bouillir ; après refroidissement, on ajoute 1 cc. d'eau saturée de phénol, puis quelques gouttes d'une solution d'hypochlorite de chaux, en agitant après chaque goutte ; si l'urine renferme du paramidophénol, il apparaît une teinte rouge, qui vire au bleu par addition d'ammoniaque concentrée.

En solution pure, le paramidophénol est caractérisé par ce procédé, alors qu'une solution n'en renferme pas plus d'un dix millionnième ; en solution impure, telle qu'on l'obtient en le retirant de l'urine, la sensibilité est encore de 1/100.000.

Le paramidophénol apparaît dans l'urine très peu de temps après l'absorption de l'antifébrine ; au bout d'une heure, la réaction est déjà très nette ; elle ne diminue que huit heures après ; elle ne se produit plus au bout de vingt-quatre heures.

Essai quantitatif de l'ipécacuanha. — MM. G. FRERICHS et FUENTES TAPIS (*Pharmaceutical Journal*, 1902, (2), p. 315). — Agiter 6 gr. de poudre fine pendant une heure avec 60 gr. d'éther et 5 cc. d'ammoniaque ou 5 cc. d'une solution de carbonate de soude au tiers ; ajouter 10 cc. d'eau ; évaporer à moitié 50 gr. de la solution éthérée (soit 5 gr. de matière) ; filtrer et agiter avec 10 cc. d'HCl N/10 ; diluer la liqueur acide à 100 cc. et titrer avec la potasse N/10, en présence de l'iodéosine comme indicateur. 1 cc. d'acide normal correspond à 0 gr. 0241 de mélange d'émétine et de céphæline. On peut aussi évaporer, sécher à 100 degrés et peser.

L'émétine et la céphæline se dissolvent sans coloration dans le réactif de Frœhde ; en ajoutant à cette solution une trace d'HCl ou de chlorure de sodium, on n'obtient pas de réaction avec l'émétine, tandis que la céphæline donne une coloration bleu-indigo intense. A. D.

Dosage gazométrique des chlorures dans l'urine. — M. RIEGLER (*Wiener medicinal Blad*, 1903, p. 57). — Cette méthode de dosage des chlorures dans l'urine est basée sur la propriété que possède le chlorure d'argent de se décomposer en présence du sulfate d'hydrazine et de la soude caustique, en donnant de l'argent métallique et en mettant de l'azote en liberté. La réaction se passe suivant l'équation :

$$4AgCl + Az^2H^4H^2SO^4 + 6NaOH = 4Ag + 4NaCl + Na^2SO^4 + 6H^2O + Az^2$$

La réaction s'effectue dans un appareil spécial, qui n'est qu'une modification des nitromètres ordinaires.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse des vins, par le Dr MAGNIER DE LA SOURCE, 2e édition, 1 vol. de 189 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs, Paris). Prix : 2 fr. 50. — L'auteur décrit, dans ce volume, les procédés de dosage qu'il convient d'employer de préférence dans l'analyse des vins. Il donne ensuite quelques indications sur la façon dont on peut apprécier les résultats de l'analyse, en ce qui concerne l'alcoolisation et le mouillage. Ce petit livre, écrit avec la clarté et la précision qui caractérisent son auteur, sera un guide précieux pour les chimistes qui désirent se mettre au courant des analyses de vin. Nous regrettons vivement, pour notre part, que M. Magnier de la Source, qui est un de nos œnologues les plus distingués et les plus compétents, n'ait pas disposé d'un cadre plus vaste que celui des aide-mémoire, et nous souhaitons de lui voir publier un traité d'œnologie plus complet, dans lequel il pourra exposer l'ensemble de ses intéressantes recherches sur l'analyse des vins.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Inauguration d'un monument élevé à Paris à la mémoire de Pasteur. — Jusqu'ici, un certain nombre de villes françaises avaient tenu à honorer la mémoire de Pasteur en lui élevant une statue. Paris n'avait pas encore la sienne.

Le samedi 17 juillet, a été inauguré le magnifique monument dont le modèle en plâtre avait été conçu par M. Falguière ; la mort empêcha ce statuaire d'exécuter en marbre l'œuvre qu'il avait entreprise ; ses amis Paul Dubois et Thomas se chargèrent de ce soin. La cérémonie a eu lieu au pied du monument élevé place de Breteuil, en présence de M. le Président de la République, assisté de plusieurs ministres et entouré de nombreuses personnalités appartenant au corps enseignant, à l'Institut Pasteur, aux Académies, à l'armée, etc.

Plusieurs discours ont été prononcés dans cette solennité. Tout d'abord, M. le sénateur Wallon, président du Conseil d'administration de l'Institut Pasteur et du Comité de souscription, a pris la parole pour remettre le monument à la ville de Paris ; M. Desplas, président du Conseil municipal de Paris, et M. de Selves, préfet de la Seine, ont accepté au nom de la ville de Paris ; ont ensuite parlé MM. Chaumié, Ministre de l'Instruction publique, au nom du gouvernement ; Gaston Boissier, au nom de l'Académie française ; Mascart, au nom de l'Académie des sciences ; Chantemesse, au nom de l'Académie de médecine ; Perrot, au nom de l'Ecole normale ; Passy, au nom de la Société d'agriculture ; Errera, professeur à l'Université de Bruxelles, et Grancher, vice-président du Conseil de l'Institut Pasteur.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE de l'Université et de laboratoires industriels, licencié ès sciences, connaissant parfaitement une langue étrangère, demande emploi en France, à l'étranger ou aux colonies. — S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, aux initiales R. S.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage du tungstène,

Par M. Loys Desvergnes.

Jusqu'à présent, il n'existe aucune méthode d'analyse du tungstène rigoureusement exacte ; aussi faut-il faire de nombreux dosages de la matière qu'on se propose d'analyser pour prendre une moyenne.

Ayant eu l'occasion d'analyser de nombreuses combinaisons de tungstène (wolfram, acides tungstiques industriel et pur, résidus de fabrication) et des tungstènes métalliques, j'ai essayé plusieurs méthodes, dont je vais dire quelques mots ; une seule m'ayant donné de bons résultats, je la décrirai en détail.

D'abord, il faut faire une attaque pour pouvoir dissoudre le tungstène ; on a, à cet effet, proposé plusieurs méthodes.

M. A. Carnot (1) attaque le minerai par l'eau régale, en chauffant longtemps et fortement ; l'attaque est incomplète, et il faut recommencer plusieurs fois, d'où perte de temps. Il recommande encore la fusion avec le mélange des carbonates alcalins.

M. O. Fritchle (2) attaque la matière par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, et il enlève ainsi la silice.

M. F. Jean calcine la matière avec du carbonate de calcium et du chlorure de sodium ; c'est la méthode la plus rapide, et elle s'applique à toutes les combinaisons du tungstène. La voici décrite en détail, mais les proportions ont été modifiées.

On fait, dans un mortier de verre, un mélange intime de la matière à analyser (s'il s'agit d'un minerai, on a le soin de bien le porphyriser ; s'il s'agit d'un tungstène métallique, on opère un grillage préalable) avec du carbonate de calcium et du chlorure de sodium purs et secs, dans les proportions suivantes pour un minerai :

Matière à analyser	5
Carbonate de calcium . . .	5
Chlorure de sodium. . . .	2,5

Pour les acides tungstiques, on tient compte de la proportion supposée d'acide tungstique.

Lorsque le mélange est terminé, on le verse dans un creuset

(1) A. Carnot, *Traité d'analyse*, II.
(2) O. Fritchle, *Annales de chimie analytique*, octobre 1901.

de porcelaine, et l'on chauffe au moufle pendant une heure environ ; on traite ensuite par HCl, et l'on évapore au bain-marie, en ajoutant, vers la fin de l'évaporation, quelques centimètres cubes d'AzO^3H ; on reprend par HCl et l'eau bouillante ; on laisse déposer, en maintenant le vase au bain de sable ; on décante ensuite sur un filtre Berzélius ; on renouvelle l'eau bouillante, et l'on ajoute quelques gouttes d'AzO^3H et quelques centimètres cubes d'une solution d'azotate d'ammonium ; on laisse déposer, et l'on décante à nouveau sur le filtre de l'opération précédente ; on renouvelle ainsi cette décantation jusqu'à élimination complète du fer.

On reprend alors le résidu du vase par 20 cc. d'eau bouillante et 10 cc. d'ammoniaque ; on laisse refroidir, et l'on filtre sur le filtre qui a servi à la décantation ; on lave soigneusement à l'eau bouillante ; la silice reste ainsi sur le filtre, et l'on peut la peser ; le filtratum est complété à 100 cc.

On a ainsi une solution de tungstate d'ammonium dans laquelle on se propose de doser l'acide tungstique ; j'ai essayé les différents procédés qui ont été proposés. D'abord, j'ai expérimenté le procédé consistant à évaporer dans un creuset taré ; cette opération nécessite de grandes précautions ; de plus, l'analyse est faussée par les impuretés dissoutes par l'ammoniaque.

A. Carnot (1) dit de doser l'acide tungstique à l'état de tungstate de calcium, de cadmium ou de plomb, mais les résultats ne sont points exacts, et les opérations sont assez longues.

G. Halphen (2) dose l'acide tungstique en évaporant à siccité la solution en présence d'AzO^3H et en reprenant le résidu par l'eau acidulée ; cette méthode ne peut convenir, parce qu'il n'est guère possible de détacher l'acide tungstique des parois du vase.

La méthode volumétrique au permanganate de potasse est assez élégante, mais elle n'offre point une exactitude suffisante.

J'ai fait plusieurs essais par précipitation au moyen des acides ; HCl et AzO^3H, dans les proportions de 75 et 25, donnent les résultats les plus convenables, mais, comme il faut faire bouillir pendant longtemps, l'acide tungstique reste attaché aux parois du vase ; de plus, la précipitation est souvent incomplète.

J'arrive enfin au dernier procédé, consistant à doser l'acide tungstique à l'état de tungstate mercureux. A Carnot recommande d'ajouter de l'ammoniaque, après l'azotate mercureux, jusqu'à formation d'un amidure de mercure noir. On obtient

(1) A. Carnot, *loco citato*.
(2) G. Halphen, *Essai des matières minérales*.

ainsi une grande masse qui est difficile à filtrer et qui, par calcination, occasionne des projections. En modifiant légèrement cette méthode, on arrive à des résultats à peu près précis.

Dans un verre de Bohême, on prend 25 cc de la solution de tungstate alcalin; on ajoute 2 gouttes de tournesol sensible, et l'on neutralise, jusqu'à coloration rose, par AzO^3H dilué; on fait bouillir, et l'on verse une solution d'azotate mercureux *tenant en suspension de l'oxyde mercurique précipité* ; on fait bouillir de nouveau, et on laisse déposer le tungstate mercureux formé ; on filtre sur un papier Berzélius ; on lave avec une solution diluée d'azotate mercureux, et l'on sèche ; on détache le précipité, qu'on introduit dans un creuset de porcelaine taré; on brûle le filtre au-dessus ; on réunit le tout, et l'on calcine, d'abord avec précaution sur une plaque d'amiante, pour éviter les projections, ensuite au moufle. On a ainsi l'acide tungstique, qu'on pèse.

Je répète qu'il est bon de faire plusieurs dosages.

L'analyse des bauxites,

Par M. Taurel.

L'analyse des terres alumineuses, et principalement des bauxites, offre certaines difficultés, dues surtout à la présence de l'acide titanique, qu'on y rencontre en proportions très variables et quelquefois importantes.

Des méthodes très différentes sont employées dans les divers laboratoires qui s'occupent de ces analyses, et les résultats se ressentent de cette diversité.

Pour les bauxites blanches, dans lesquelles le dosage séparé de l'oxyde de fer est exigé par les conditions des marchés, on emploie souvent la méthode volumétrique au permanganate de potasse, pour déterminer successivement l'acide titanique et l'oxyde de fer, après réduction préalable de ces deux corps à leur minimum d'oxydation ; mais, étant donné, d'une part, la difficulté de réduire entièrement l'acide titanique et de s'assurer que cette réduction est complète, et, d'autre part, le manque de netteté des moyens employés pour reconnaître le moment précis où tout l'oxyde de titane est peroxydé par le permanganate de potasse, on arrive inévitablement à des différences notables suivant l'opérateur.

Pour les bauxites rouges, dans lesquelles il est sans intérêt de séparer l'acide titanique de l'oxyde de fer, on emploie généralement le procédé à la soude caustique, qui donne ces deux corps ensemble. On obtient ainsi presque inévitablement une surcharge

qui dépasse souvent 1 p. 100, et, comme l'alumine n'est pas pesée pure, mais qu'elle est obtenue par la déduction de la somme *oxyde de fer et acide titanique* du poids total *alumine, oxyde de fer et acide titanique,* on obtient, pour l'alumine, un dosage trop faible d'autant.

Cette surcharge est dûe à deux causes principales :

1° La présence d'un peu de silice, provenant soit de la soude employée, qui en est rarement tout à fait exempte, soit surtout de l'attaque inévitable des vases en verre ou en porcelaine dans lesquels se fait l'opération. Il se forme un silicate d'alumine qui est insoluble dans la liqueur alcaline et qui se joint au précipité d'oxyde de fer et de titanate de soude ;

2° Lorsqu'on redissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique étendu et qu'on reprécipite ensuite par l'ammoniaque, de manière à éliminer la soude, une portion de celle-ci est entraînée dans le nouveau précipité, probablement sous forme de titanate de soude, qui a été seulement dissous, mais non décomposé par HCl.

Dans une note insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 6 juillet 1903 (1), M. Leclerc a signalé la propriété que possède l'acide titanique de précipiter à l'ébullition, en même temps que la silice, en liqueur acidulée par l'acide formique. Cette précipitation se fait très bien et, en se plaçant dans certaines conditions, dans un temps incomparablement plus court que celui indiqué par M. Leclerc pour la silice.

En utilisant cette propriété, j'ai pu établir la méthode suivante, qui, depuis plusieurs mois, m'a donné entière satisfaction.

2 gr. de minerai, préalablement porphyrisé et desséché, sont intimement mélangés, dans une capsule en platine, avec 8 à 10 gr. d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de carbonate de potasse ; on porte au rouge jusqu'à fusion tranquille ; on laisse refroidir ; on reprend par l'eau et 20 cc. de SO^4H^2 à 66° préalablement dilué, et l'on évapore dans une capsule en porcelaine, munie d'un entonnoir, jusqu'à formation de vapeurs blanches de SO^4H^2 ; on laisse un peu refroidir ; on reprend par l'eau ; on chauffe jusqu'à dissolution des sulfates d'alumine et de fer, ce qu'on reconnaît à l'éclaircissement du liquide, dans lequel on voit nager les flocons de silice ; on filtre ; on lave le précipité de silice ; on le calcine et l'on pèse comme d'habitude. Jusqu'à ce point, rien n'est changé à l'une des méthodes les plus employées, mais, pour la suite, je procède

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903*, p. 339.

différemment, suivant que je dois ou bien doser séparément l'acide titanique et l'oxyde de fer, ou bien déterminer seulement la somme de ces deux corps, ce qui est le cas le plus fréquent pour les bauxites rouges.

Dans ce dernier cas, je laisse refroidir le liquide filtré, débarrassé de la silice, et je l'amène au volume d'un litre ; j'en prélève, d'abord, 100 cc., correspondant à 0 gr. 200 de minerai ; je les laisse tomber lentement, en agitant, dans une fiole contenant 10 cc. d'ammoniaque, diluée de 50 cc. d'eau distillée ; je fais bouillir ; je décante ; je filtre sur un fil durci (ces filtres ont l'avantage de permettre une redissolution facile du précipité) ; je lave à l'eau bouillante ; je redissous le précipité dans l'eau acidulée par HCl ; je reprécipite par l'ammoniaque ; je fais bouillir ; je filtre et je lave jusqu'à disparition de toute trace de chlore dans les eaux de lavage ; je calcine et je pèse le mélange *d'alumine, d'oxyde de fer et d'acide titanique.*

D'autre part, je prélève 200 cc. du liquide primitif, correspondant à 0 gr. 400 de minerai ; je neutralise par l'ammoniaque jusqu'à précipitation ; je redissous le précipité à l'aide de l'acide formique, dont je mets un excès de 5 cc. environ ; j'ajoute ensuite à peu près 1 gr. de sulfite de soude pur ou bien je fais passer un courant d'acide sulfureux, et je maintiens à une douce ébullition pendant une heure environ. L'acide titanique est entièrement précipité. Sans attendre qu'il se soit déposé, j'ajoute un volume d'une solution de citrate ou de tartrate d'ammoniaque tel que la quantité d'acide organique contenu soit environ égale 8 à 10 fois celle de l'alumine en présence, puis je verse un excès d'ammoniaque et enfin de sulfhydrate d'ammoniaque. Par suite de la présence de l'acide citrique ou tartrique, l'alumine reste en solution, et j'obtiens un précipité contenant seulement de l'acide titanique et du sulfure de fer ; je chauffe à 80 degrés environ ; je laisse reposer pendant quelques minutes ; je filtre et je lave avec de l'eau distillée tiède, contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. La filtration se fait très bien et très facilement, le précipité de sulfure de fer entraînant l'acide titanique; le lavage est aussi beaucoup plus rapide qu'on ne pourrait le croire (il est rare qu'il faille dépasser, pour effectuer ce lavage, le volume du liquide filtré). Lorsque quelques gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur une lame de platine, ne laissent plus de résidu, je calcine le précipité ; j'obtiens ainsi un mélange d'acide titanique et de sesquioxyde de fer, que je pèse. Le poids trouvé, ramené à 100 parties de minerai, est déduit du poids total,

alumine, oxyde de fer, acide titanique ; la différence donne l'alumine.

J'ai constaté que la proportion de soufre qui peut rester dans le précipité ainsi calciné est tout à fait négligeable. Il en est de même de l'oxyde de fer non entièrement peroxydé.

De nombreuses expériences de contrôle, faites sur des mélanges préalablement dosés d'alumine, d'acide titanique et d'oxyde de fer purs, m'ont permis de contrôler la précision de cette méthode.

Pour les bauxites blanches, ou bien lorsque je dois doser séparément l'acide titanique et l'oxyde de fer dans une bauxite rouge, j'opère de la manière suivante : après séparation de la silice, je neutralise le liquide filtré à l'aide de l'ammoniaque, jusqu'à précipitation ; je redissous le précipité par l'acide formique, dont je mets un excès de 10 cc. environ ; je traite par l'acide sulfureux ou le sulfite de soude et je fais bouillir très doucement pendant une heure environ, en remplaçant au besoin l'eau qui s'évapore ; je laisse reposer pendant quelques heures ; je décante au moyen d'un siphon le liquide limpide, que je conserve à part ; je jette le précipité sur un filtre. Il faut choisir, pour cette filtration, un papier de bonne qualité ; malgré cela, il est presque toujours nécessaire de repasser plusieurs fois le liquide sur le filtre ; on parvient cependant bientôt à obtenir un filtratum limpide ; on peut alors laver sans crainte à l'eau chaude ; le précipité ne passera plus et se lavera très bien. Le précipité humide a souvent une teinte grisâtre, due, soit à un peu de matière organique, soit à un peu d'oxyde de titane. Lorsque le lavage est terminé, on le calcine, et il devient entièrement blanc ou à peine teinté en jaune par des traces de fer, lorsque la réduction de celui-ci n'a pas été complète.

Le liquide filtré et les eaux de lavage, ainsi que le liquide limpide, préalablement décanté, sont alors mélangés et amenés à un volume déterminé, généralement un litre.

100 cc. sont directement précipités par l'ammoniaque ; le précipité est filtré, lavé, redissous dans HCl étendu, reprécipité par l'ammoniaque, refiltré, relavé et finalement calciné. Il donne un mélange d'*oxyde de fer* et *d'alumine*.

500 autres cc. sont additionnés de citrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, puis de sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité de sulfure de fer est filtré, lavé avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, calciné et pesé.

On peut aussi, après un lavage rapide et une calcination modérée, redissoudre l'oxyde de fer et le titrer volumétriquement.

L'alumine sera encore obtenue en déduisant la teneur en *oxyde de fer* de la somme *oxyde de fer* et *alumine.*

L'acide sulfurique dans les cuirs,

Par M. Balland.

1. — L'administration de la guerre, après avoir constaté, par des faits irréfutables, que l'acide sulfurique, employé au gonflement des peaux servant à la préparation des cuirs, amène, à la longue et souvent même assez rapidement, la mise hors de service d'effets conservés en magasins (chaussures, fausses-bottes, cartouchières, ceintures, courroies, etc.), rejette, d'une façon absolue, tous les cuirs dans lesquels il existe de l'acide sulfurique libre. Ses cahiers des charges, depuis douze ans, mentionnent expressément « que le système de tannage seul admis est « celui des fosses, avec le tan provenant de l'écorce de chêne « pulvérisée, à l'exclusion absolue de l'emploi d'acides énergi- « ques... ; que les cuirs doivent être tannés à cœur et que les « cuirs creux, cassants et acidés sont rejetés. » Le texte est formel : tout cuir acidé, dans lequel il existe, en particulier, de l'acide sulfurique libre, doit être rejeté, soit que l'acide ait été introduit directement, pendant les opérations du tannage, ou indirectement, à la faveur de certains agents qui peuvent en contenir, tels que l'acide lactique ou les extraits de chêne et de châtaignier employés en tannerie, soit qu'il provienne de peaux *pickelées* (1) ou de peaux fraîches immergées, par les bouchers, dans des bains d'acide sulfurique dilué avant la remise aux tanneurs.

2. — Les mesures prises par le ministère de la guerre, pour se garantir des cuirs acidés, n'ont pas été, surtout au début, sans soulever de vives protestations ; elles sont aujourd'hui acceptées, avec ou sans tolérance, par plusieurs administrations françaises et étrangères.

La Commission technique des méthodes d'essais des matériaux de construction instituée près le ministère des travaux publics en 1891, dont les derniers travaux ont été publiés en 1900, a adopté sans réserve les vues du ministère de la guerre : « On rejettera d'une façon absolue l'emploi de l'acide sulfurique « dilué pour le gonflement des peaux (2) » ; toutefois elle n'indique pas les moyens de reconnaître cet acide dans les cuirs.

(1) Les peaux pickelées, d'origine américaine, qu'on reçoit en tonneaux depuis quelques années, sont d'abord passées dans une solution faible d'acide sulfurique, puis dans une solution saturée de sel marin.

(2) Commission des méthodes d'essais des matériaux de construction, t. III, *Deuxième session*, p. 242 (Paris, Imprimerie nationale, 1900).

3.—Dans un travail publié en commun avec M. Maljean, dans la *Revue de l'Intendance* de 1894 (1), nous avons exposé comment on peut constater la présence de l'acide sulfurique libre dans un cuir, en l'épuisant par l'eau ou l'alcool, et comment on peut doser approximativement cet acide dans les cendres obtenues, d'une part, par l'incinération directe du cuir et, d'autre part, par l'incinération du même cuir, après addition de carbonate de potasse. Au Congrès tenu à Liège, en 1901, par l'Association des chimistes des industries du cuir, il a été reconnu que cette dernière méthode devait avoir la préférence sur toutes celles qui ont été proposées depuis. « La méthode de Balland et Maljean est la « seule qui puisse être employée pour la recherche de l'acide « sulfurique dans les cuirs, à la condition de tenir compte, dans « le calcul, des résultats de l'acide sulfurique provenant du sou- « fre renfermé dans la substance peau (2) ».

Pour tenir compte de ces réserves, dont il est d'ailleurs question dans notre travail (v. *Revue de l'Intendance*, 1894, p. 580), MM. Meunier et Vaney, professeurs à l'Ecole de tannerie de Lyon, admettent qu'il faut retrancher, en moyenne, du résultat obtenu par cette méthode, 0,17 d'acide sulfurique (SO^3) pour 100 gr. de *cuir sec*, cette quantité correspondant au soufre contenu dans la substance dermique (3).

Le coefficient 0,17, qui a été proposé par MM. Paessler et Sluyter au Congrès de Liège (*Rapport Nihoul*, p. 65), a été établi d'après les analyses suivantes, effectuées seulement sur sept cuirs pour semelles obtenus sans intervention d'acide sulfurique.

Les dosages ont été entrepris simultanément, d'après notre procédé, sur les cendres obtenues avant et après traitement par le carbonate de potasse.

Echantillons Nos	SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 du soufre (obtenu par différence)
1.	0,147	0,027	0,120
2.	0,156	0,041	0,115
3.	0,206	0,038	0,168
4.	0,172	0,037	0,135
5.	0,199	0,046	0,153
6.	0,167	0,051	0,116
7.	0,206	0,033	0,173
	1,253	0,273	0,980
Moyenne . . .	0,179	0,039	0,140

(1) La plupart des chimistes qui se sont occupés des cuirs ne paraissent avoir connu ce travail que par le court résumé qui en a été donné dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1894 et dans le *Journal de pharmacie et de chimie* de la même année.

(2) Association internationale des chimistes des industriels du cuir :

D'après ces données, le minimum de l'acide sulfurique provenant du soufre normalement contenu dans le cuir serait 0,115 p. 100, le maximum 0,173 et la moyenne 0,140. Les cuirs analysés renfermant 18 p. 100 d'eau, la moyenne 0,140 correspond à 0,170 p. 100 de *cuir sec*, le maximum à 0,121 et le minimum à 0,140.

4. — En procédant de la même manière pour les 18 échantillons de cuirs non acidés qui figurent dans notre travail de 1894, on a, pour 100 parties de *cuir sec* :

	Nos	SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 du soufre (obtenu par différence)
CUIRS LISSÉS Chât.-Renault	1.	0,069	0,041	0,028
	2.	0,071	0,046	0,025
	3.	0,074	0,030	0,044
	4.	0,075	0,044	0,031
CUIRS FORTS Givet	5.	0,080	0,030	0,044
	6.	0,115	0,049	0,066
	7.	0,120	0,048	0.072
	8.	0,126	0,050	0,076
	9.	0,126	0,049	0,077
	10.	0,130	0,048	0,082
	11.	0,130	0,050	0,080
Mondoubleau.	12.	0,086	0,045	0,041
Rennes . . .	13.	0,101	0,051	0,050
	14.	0,103	0,051	0,052
	15.	0,112	0,052	0,060
Saint-Saëns .	16.	0,117	0,049	0,068
	17.	0,140	0,054	0,086
CUIR ANGLAIS	18.	0,095	0,035	0,060
		1,870	0,827	1,048
Moyenne.............		0,1038	0,0456	0,0582

Le minimum d'acide sulfurique provenant du soufre serait de 0,025 p. 100 de cuir sec, le maximum de 0,086 et la moyenne de 0,058.

On voit que ces chiffres s'écartent beaucoup de ceux qui ont été obtenus par MM. Paessler et Sluyter. Il convient, toutefois, de rappeler que les cuirs sur lesquels nous avons opéré étaient

Rapport sur les travaux présentés au Ve Congrès tenu à Liège du 28 au 31 août 1901, par le Dr Ed. Nihoul, président de l'Association internationale, professeur à l'École professionnelle de tannerie de Liège (Liège, Faust-Truyen, 1901, p. 67).

(3) *La Tannerie*, par Louis Meunier et Clément Vaney, publié sous la direction de Léo Vignon, professeur à l'Université de Lyon, directeur de l'Ecole de chimie industrielle et de l'Ecole française de tannerie, p. 402 (Paris, Gauthier-Villars, 1903).

des cuirs de choix, de provenance authentique, tannés suivant les anciens procédés classiques, où l'épilage se fait à l'échauffe et où le *tan* et le *temps* jouent un rôle capital.

5. — Les analyses qui suivent ont été entreprises en vue de déterminer les proportions de soufre contenues dans les peaux.

Peaux fraiches travaillées dans des tanneries de Paris.

Peaux de bœufs épilées à l'échauffe.

Echantillons Nos	Peaux fraiches. Eau p. 100	Cendres p. 100	Peaux à l'état sec. SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 du soufre (par différence)
1.	70,60	0,45	0,237	0,108	0,129
2.	70,50	0,25	0,267	0,098	0,169
3.	69,10	0,22	0,258	0,101	0,157
4.	68,70	0,20	0,265	0,127	0,138
5.	70,50	0,20	0,279	0,135	0,144
6.	68,20	0,14	0,261	0,135	0,126
7.	68,70	0,66	0,201	0,067	0,134

Peaux épilées au sulfure de sodium.

	Peaux fraiches. Eau p. 100	Cendres p. 100	Peaux à l'état sec. SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 du soufre (par différence)
Bœuf	77,90	0,52	0,384	0,090	0,294
Bœuf	74,70	0,62	0,347	0,128	0,219
Bœuf	75,00	0,51	0,360	0,096	0,264
Bœuf	78,30	0,56	0,354	0,148	0,206
Bœuf	74,50	0,62	0,329	0,164	0,165
Chevreau	75,50	1,57	0,367	0,229	0,138
Veau oreilles	84,10	0,82	0,704	0,528	0,176
Veau bajoue	80,30	1,26	0,659	0,451	0,208
Veau museau	83,80	1,07	1,030	0,469	0,561

L'analyse du sulfure employé n'a pas été faite.

Peaux brutes sèches du commerce.

La plupart de ces peaux sèches étaient saupoudrées de naphtaline ; quelques-unes avaient été salées, mais non pickelées. Les fragments remis au laboratoire avaient tous été pris vers les pattes de derrière. Avant de les épiler, on les a immergés dans l'eau pendant quatre jours, en ayant le soin de renouveler l'eau fréquemment, et on les a laissés pendant quinze jours dans un lait

de chaux pure. On les a épilés en les râclant à l'aide d'une spatule, puis on les a simplement passés à l'eau avant de procéder à leur analyse.

1. Grand veau de Bordeaux de 5 mois ; peau salée. — 2. Grand veau de Lyon ; peau salée. — 3. Grand veau de Paris ; peau salée. — 4. Veau *course de France* (1) de 5 à 6 mois ; peau séchée. — 5. Veau *paloyen* (2) d'un mois ; peau séchée. — 6. Veau mort-né de Bretagne ; peau salée. — 7. Veau d'Allemagne de 6 à 7 mois ; peau salée. — 8. Petit veau d'Autriche de 7 à 8 semaines ; peau séchée. — 9. Veau de Chypre ; peau salée: — 10. Veau de Hongrie de 2 à 3 mois ; peau séchée. — 11. Veau de Pologne d'un mois peau séchée. — 12. Veau de Russie d'un mois ; peau séchée — 13. Chevreau du Cap ; peau salée. — 14. Chevreau de Chypre ; peau salée.

	Peaux fraîches.		Peaux à l'état sec.		
Nos	Eau p. 100	Cendres p. 100	SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 venant du soufre
1.	79,20	0,50	0,546	0,160	0,386
2.	76,60	0.37	0,341	0,081	0,260
3.	79,00	0.42	0,456	0,195	0,261
4.	84,60	0,55	0,534	0,240	0,294
5.	75,20	0,81	0,502	0,177	0,325
6.	87,00	0,61	0,423	0,207	0,216
7.	81,20	0,52	0,319	0,117	0,202
8.	83,60	0,50	0,480	0,250	0,230
9.	78,80	0,38	0,527	0,480	0,047
10.	79,00	0,42	0,550	0,366	0,184
11.	80,70	0,49	0,487	0,274	0,213
12.	75,60	0,50	0,485	0,127	0,358
13.	80,30	0,43	0,604	0,492	0,112
14.	87,10	0,46	0,410	0,263	0.147

PEAUX BRUTES FRAICHES PROVENANT DES ABATTOIRS DE PARIS.

Les échantillons non écharnés ont été épilés au laboratoire du Comité de l'intendance, soit à l'échauffe, soit au lait de chaux pure.

(1) Le commerce désigne ainsi les peaux de provenance française dont on ne connait pas exactement l'origine.
(2) Veaux français ou étrangers dont on ignore la provenance.

Peaux épilées à l'échauffe.	Peaux fraîches. Eau p. 100	Cendres p. 100	Peaux desséchées. SO^3 avec carbonate	SO^3 sans carbonate	SO^3 venant du soufre
	—	—	—	—	—
Bœuf	68,80	0,54	0.198	0,022	0,176
Taureau . . .	63,50	0,42	0,104	0,049	0,055
Veau	68,40	0.48	0,275	0,041	0,234
Mouton . . .	64,00	0,68	0,322	0,116	0,206
Porc	69,10	0,80	0,309	0,090	0,219
Peaux épilées à la chaux.	83,30	0,411	0,365	0,089	0,276
	76,80	0,83 (1)	0,328	0,163	0,165
	78,80	0,86 (1)	0,376	0,160	0,216
Bœuf. . . .	82,00	0,49	0,274	0,085	0,189
	84,90	0,47	0,311	0,103	0.208
	78,80	0,68	0,385	0,139	0,246
	77,60	0,71	0,313	0,103	0,210
Taureau . . .	77,10	0,48	0,394	0,104	0,290
Vache	81,80	0,54	0,351	0,142	0,209
Vache { peau.	74,30	0,73	0,404	0,309	0,095
Vache { poils.	55,00	3,20	4,122	1,826	2,296
Veau { peau.	77,30	0,64	0;478	0,246	0,232
Veau { poils.	57,30	3,66	5,377	1,960	3.417

Toutes ces peaux ont été sommairement passées à l'eau avant d'être soumises à l'analyse. Elles retenaient des quantités variables de chaux, qui justifient les écarts en acide sulfurique observés dans les peaux incinérées directement sans addition de carbonate de potasse. Lorsqu'on fait macérer préalablement dans l'acide chlorhydrique très dilué les peaux épilées, de façon à dissoudre et à enlever la chaux, on n'obtient plus que des traces d'acide sulfurique ; le soufre contenu dans la peau, ne rencontrant plus les éléments nécessaires à sa transformation en sulfate, disparaît pendant l'incinération.

On peut en conclure que la presque totalité de l'acide sulfurique trouvé dans les peaux incinérées, en présence du carbonate de potasse, vient du soufre normalement contenu dans la peau.

Nos analyses prouvent que ce soufre existe en proportions très variables, suivant la nature et l'origine des peaux, suivant la façon dont elles ont été écharnées et suivant le plus ou moins de soins apportés à l'enlèvement des poils. Ceux-ci, en effet, contiennent beaucoup de soufre, et il suffit de quelques poils restés dans une peau pour augmenter sa teneur en soufre.

6. — Ces réserves faites, si nous n'envisageons que les peaux de bœuf servant à la confection des semelles, il résulterait que.

(1) Peaux salées.

dans les peaux à l'état sec, l'acide sulfurique provenant du soufre oscillerait entre 0,198 et 0,385, et seulement entre 0,198 et 0,279 dans les peaux épilées à l'échauffe, travaillées en tannerie et prêtes à recevoir le tan. D'après les analyses citées par MM. Meunier et Vaney (*loc. cit.*, pages 377, 384, 407), les cuirs à semelles ne contenant que 50 p. 100 en moyenne de *substance dermique* en renfermeraient donc théoriquement de 0,099 à 0,139 p. 100, et, dans la pratique, encore moins.

Des analyses entreprises méthodiquement sur des cuirs aux différentes phases de leur développement établiraient sans doute, comme le laissent supposer les expériences rapportées au § 4, que le soufre qui ne semble pas également réparti dans les divers téguments de la peau disparaît en même temps que d'autres éléments, tels que les matières grasses primitivement contenues dans les peaux (Certaines peaux de bœuf non écharnées, épilées au laboratoire, renfermaient à l'état sec jusqu'à 9 p. 100 de graisse).

7. — De tout ce qui précède il résulte que le coefficient 0,17, proposé, en 1901, au Congrès de Liège pour représenter, en acide sulfurique, le soufre contenu dans la peau tannée, est trop élevé et qu'il favoriserait l'acceptation de cuirs défectueux et impropres à une longue conservation. Pour être certain qu'un cuir, présentant un tel écart entre le poids des sulfates contenus dans les cendres avant et après traitement par le carbonate de potasse, ne renferme pas d'acide sulfurique libre, il est indispensable, ainsi que nous l'avons jugé depuis longtemps, d'avoir recours aux macérations dans l'eau distillée ou dans l'alcool absolu.

Voici un exemple pris parmi les cuirs les plus acidés que nous avons rencontrés au cours de nos expertises :

Cuir à 15 p. 100 d'eau, donnant, par macération dans l'eau distillée, un précipité net avec le chlorure de baryum et contenant, en acide sulfurique avec carbonate de potasse, *0,454 p. 100, et* sans carbonate *0,050.*

(*a*) 50 gr. de cuir râpé ont été mis en contact pendant 48 heures avec 100 cc. d'eau distillée. Le liquide, décanté et filtré, a été divisé en deux parties égales, qui ont été évaporées, puis calcinées, l'une directement et l'autre après addition de carbonate de potasse.

Dans la première, le dosage de l'acide sulfurique a donné 0,032 (1) et 0,044 ; dans la deuxième, la différence 0,012 représente l'acide sulfurique libre.

(1) On a obtenu le même résultat en précipitant directement le liquide par le chlorure de baryum, sans avoir recours à l'évaporation.

(*b*) 50 gr. de cuir râpé, laissés à l'étuve à une température voisine de 60 degrés pendant une heure, ont été de même mis en contact pendant 48 heures avec 100 cc. d'alcool absolu, qui dissout l'acide sulfurique libre, à l'exclusion des sulfates. L'alcool, décanté et filtré, a été divisé en deux parties égales, qui ont été traitées comme précédemment.

Il n'a été trouvé de l'acide sulfurique (0,011) que dans les cendres obtenues en présence du carbonate de potasse.

Dans les mêmes conditions, les cuirs non acidés ne donnent pas tous de sulfate.

Au cours de ces recherches, commencées depuis longtemps, nous avons été très secondé par MM. Droz et Hennebutte, jeunes chimistes attachés au laboratoire.

Falsification de l'acide oxalique par le chlorure de sodium ; déplacement des acides minéraux par l'acide oxalique,

Par M. Frehse.

L'acide oxalique examiné présentait la propriété, lorsqu'il était traité par l'eau, de se dissoudre d'abord ; puis, au bout de quelques minutes, il se formait un précipité cristallin. A l'analyse, il a donné :

Matières insolubles dans l'eau (oxalate de chaux, débris divers)	0,26	p. 100
Cendres	16,46	—
Acide oxalique cristallisé	81,66	—
Chlore	9,768	—
Alcalinité des cendres en carbonate de soude	4,770	—
Chlore des cendres	6,745	—
Acide sulfurique	0,24	—

Cet acide oxalique était donc falsifié par 15 p. 100 environ de chlorure de sodium. La disparition d'une partie du chlore, pendant la calcination sur bain de sable, et l'alcalinité des cendres indiquaient que, pendant cette calcination, l'acide chlorhydrique avait disparu en partie, déplacé par l'acide oxalique.

Pour vérifier ce fait, 4 gr. d'acide oxalique et 0 gr. 666 de sel marin en solution ont été évaporés et calcinés sur bain de sable, puis directement sur la flamme d'un bec Bunsen. Les cendres analysées ont donné :

Alcalinité en carbonate de soude : 0,5565, correspondant à chlorure de sodium	0,6142
Chlorure de sodium	0,0525

Dans cette opération, l'acide oxalique avait encore déplacé l'acide chlorhydrique et dans une proportion bien supérieure à celle du mélange pris à l'état solide. Le déplacement, à l'ébullition, de l'acide chlorhydrique par l'acide oxalique a été vérifié par distillation d'un mélange de 25 cc. d'une solution normale d'acide oxalique avec 25 cc. d'une solution saturée de chlorure de sodium ; après filtration du précipité, l'acide chlorhydrique passe complètement à la distillation, et, dans le résidu de 7 cc. 5, il ne reste plus de chlore.

Le même déplacement à froid a été vérifié par l'analyse rapide du précipité cristallin formé, qui a donné : eau, 14,5 p. 100 ; soude, 30,8 p. 100 ; acide oxalique, 54,8 p. 100, chiffres correspondant sensiblement aux chiffres théoriques du bioxalate de sodium.

L'acide oxalique donne également un précipité avec les chlorures de potassium et d'ammonium, les azotates de potassium et de sodium et le sulfate de sodium.

Note relative au dosage des impuretés de la gutta-percha,

Par M. Pontio.

La pratique du dosage des impuretés contenues dans la gutta commerciale, par le procédé de digestion, tel qu'il est décrit dans les *Annales de chimie analytique* de décembre 1902 (p. 450), nous a montré indiscutablement que cette méthode n'était pas exempte de critique.

La nature des impuretés d'origine végétale, la difficulté de conduire d'une façon parfaite l'opération, lorsque la matière baigne dans le liquide, nous ont amené à apporter à ce procédé une modification permettant d'éviter : 1° les pertes par entraînement ; 2° les causes d'erreur dues à une marche irrégulière de l'opération.

Nous croyons avoir atteint ce but en évitant le contact de la matière avec le dissolvant liquide. En effet, nous avons constaté que, quel que soit le produit employé, chloroforme ou toluène, on ne peut éviter un trouble plus ou moins prononcé du liquide, trouble dû à un entraînement de matières insolubles très divisées, malgré les plus grandes précautions prises pour obtenir ce liquide limpide.

Nous avons obtenu un tout autre résultat en suspendant au-dessus de la couche liquide les échantillons munis de leurs acces-

soires, après les avoir préalablement mouillés avec du toluène, et en les soumettant à l'action directe de la vapeur de ce solvant pendant douze heures consécutives. La gutta se dissout entièrement en conduisant sur elle la vapeur du toluène, qui passe saturée à travers les pores du filtre, sans entraîner la moindre parcelle d'élément insoluble.

Nous croyons pouvoir affirmer que ce mode opératoire ne laisse aucune place à la critique. Si l'échantillon est homogène, les résultats seront concordants à 0,20 p. 100 près, tolérance qui doit être accordée pour les erreurs de manipulations concernant les pesées, les différences de température, etc. ; si l'écart est plus grand, on peut être certain que la matière manque d'homogénéité ou que l'échantillonnage laisse à désirer.

Nous employons, pour ce dosage, les filtres Schleicher et Schultz, nº 589, 7 cm. diam., et nous partons de 1 gr. comme prise d'essai.

Nous avons essayé, simultanément avec le procédé à la vapeur, la méthode classique du dosage des matières insolubles par dissolution et filtration sur filtres équilibrés, en nous aidant de la trompe à eau. Ce procédé, qui convient lorsqu'il s'agit d'effectuer un dosage unique, n'est plus pratique lorsqu'on se trouve en présence de nombreux essais à faire simultanément. Il demande énormément de soins et est d'une longueur qui n'en finit plus.

Recherche de l'acide borique,

Par M. Lucien Robin.

J'ai montré précédemment (1) qu'on peut préparer une teinture indicatrice pour l'alcalimétrie et l'acidimétrie, en utilisant les fleurs du *mimosa*.

Cette teinture peut aussi servir pour la recherche de l'acide borique, même lorsque ce dernier n'existe qu'à l'état de traces infinitésimales (2).

Si l'on doit retrouver des quantités un peu importantes d'acide borique, comme c'est généralement le cas lorsqu'on analyse un mélange de sels, on utilisera la teinture même. Si, au contraire, on n'a que de faibles traces à chercher, on se servira du *papier au mimosa*, préparé comme suit :

On étend une feuille de papier Berzélius suédois au fond d'une

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 130.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 25 avril 1904.

cuvette à photographie, et on la recouvre avec de la teinture de mimosa (1) préalablement étendue d'un quart d'eau distillée, car il est convenable que le papier ne soit pas trop chargé de teinture, pour qu'il présente son maximum de sensibilité.

Le papier ainsi mouillé est soulevé de façon à le laisser s'égoutter pendant quelques secondes, et, après l'avoir déposé sur une lame de verre, on le fait sécher à l'étuve à 100 degrés, puis on le conserve, de préférence, à l'abri de la lumière.

Recherche de l'acide borique dans un mélange de sels. — Cette recherche peut le plus souvent être effectuée de la façon suivante : la solution, rendue légèrement alcaline à l'aide du carbonate de soude, est portée à l'ébullition, puis filtrée. Ayant déposé, au fond d'une petite capsule en porcelaine, une goutte de teinture de mimosa, on ajoute quelques gouttes du liquide filtré, et, avec précaution, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la teinte jaune ait disparu ; on évapore au bain-marie, jusqu'à siccité.

La présence de l'acide borique est caractérisée par la couleur jaune du résidu, laquelle passe au rouge par addition de quelques gouttes de carbonate de soude à 10 p. 100.

En l'absence d'acide borique, le résidu offre une teinte grisâtre, qui vire au jaune par le carbonate alcalin.

Si, comme je le disais plus haut, on ne recherche que des traces d'acide borique, on se sert du papier.

Pour cela, le liquide alcalin filtré étant acidifié par l'acide chlorhydrique, on évapore dans une petite capsule, jusqu'à réduction à un très petit volume ; on introduit ensuite une bande de papier réactif de 1 cm. 5 de largeur sur 2 à 3 cm. de longueur et on la laisse s'imprégner du liquide concentré.

On évapore complètement au bain-marie ; le papier offrira la coloration jaune virant au rouge par le carbonate de soude, si les sels à analyser contenaient de l'acide borique ; dans le cas contraire, il sera teinté en gris et virera au jaune par le carbonate de soude.

Recherche de l'acide borique dans les vins, cidres, etc. — La sensibilité de la méthode permet d'opérer sur un petit volume : 10 à 15 cc. ; on évapore le liquide, et l'on calcine ; les cendres sont reprises avec une vingtaine de gouttes d'eau distillée bouillante, puis on décante sur un très petit filtre, qui aura été, au préalable, humecté avec de l'eau distillée, en recueillant le liquide dans une petite capsule.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 130.

Après avoir acidifié la liqueur avec le moins possible d'acide chlorhydrique, on en imprègne une bande de papier réactif, pour opérer comme il est indiqué ci-dessus.

Recherche de l'acide borique dans le lait. — Quelques précautions sont à prendre pour retrouver de faibles traces d'acide borique dans le lait.

Voici comment il convient d'opérer : 15 à 20 cc. de lait sont additionnés de 2 gouttes d'acide acétique, afin de déterminer la coagulation, et, après avoir filtré, on neutralise la liqueur par le carbonate de soude, en se servant, comme indicateur, de la phtaléine du phénol ou de la teinture de mimosa, et, après avoir porté à l'ébullition pendant quelques secondes, on jette sur un filtre.

Le liquide est alors évaporé, et, après calcination, on traite les cendres comme celles des vins.

Dans des recherches de traces infimes, on fera bien de faire simultanément une opération à blanc avec une bande de papier réactif imprégnée d'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique. On aura ainsi un point de comparaison précieux.

Sur la détermination de l'extrait de la bière,

Par MM. le Dr Edwin Ackermann et O. v. Spindler.

L'un de nous a publié, l'année dernière, en collaboration avec le Dr A. Steinmann, les résultats de ses recherches sur une nouvelle méthode de détermination directe de l'extrait de la bière (*Schweiz. Wochenschrift für Chemie u. Pharmacie*, 1902, p. 434). Ces recherches, continuées avec M. Spindler, ont été complétées par l'emploi du réfractomètre à immersion de Zeiss pour le dosage de l'extrait. Les résultats obtenus semblent assez intéressants pour être soumis à l'appréciation des chimistes.

A. Méthodes directes. — Le *Manuel suisse des denrées alimentaires*, sans indiquer pour quels motifs, prescrit que la seule méthode à employer, pour la détermination de l'extrait de la bière, est celle qui consiste à prendre la densité de la bière débarrassée de son alcool et à en tirer, d'après la table de Windisch, la quantité d'extrait contenue dans la bière. A titre de contrôle, on se sert de la formule de Tabarié :

$$E = 1 + (S - S_1)$$

dans laquelle E est le poids spécifique de la bière sans alcool, S le poids spécifique de la bière et S_1 le poids spécifique du liquide alcoolique distillé.

Les *Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Na-*

hrungs-und Genussmittel für das Deutsche Reich indiquent également (III, p. 7) que la seule détermination valable de l'extrait est celle qui a lieu par le calcul d'après le poids spécifique de la bière débarrassée d'alcool et ramenée à son volume primitif. Pour justifier l'emploi de cette méthode, il est dit que « l'on peut « déterminer d'une manière approchée la véritable teneur en « extrait par l'évaporation d'une quantité pesée ou mesurée (10 « à 20 cc.) de bière, qu'on dessèche ensuite jusqu'à poids cons- « tant dans une étuve à 105 degrés, mais que, par suite de la « facilité avec laquelle le résidu subit une décomposition à cette « température, la détermination directe ne peut atteindre une « exactitude suffisante qu'en observant certaines précautions « (dessiccation dans un courant d'hydrogène) qui rendent la « méthode très compliquée ».

Les auteurs du travail publié l'année dernière s'étaient donné comme tâche d'établir une méthode de détermination directe de l'extrait de la bière dans laquelle, comme pour la méthode allemande de détermination de l'extrait des vins, seraient fixés d'une manière aussi précise que possible tous les facteurs qui influent sur l'évaporation et la dessiccation de l'extrait et permettant, par suite, d'établir un mode opératoire toujours identique, au moyen duquel on obtiendrait constamment des résultats concordants. Ainsi qu'on a pu le voir dans le travail cité précédemment, cet essai d'une nouvelle méthode de détermination directe de l'extrait de la bière a pleinement réussi.

Ayant ainsi démontré que, contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, il était possible de déterminer exactement, par voie directe, l'extrait de la bière, il pouvait sembler que la détermination indirecte, au moyen du poids spécifique de la bière privée d'alcool, devenait superflue. Cependant, il ne faut pas oublier que cette dernière méthode a toujours sa valeur comme moyen de contrôle; c'est pourquoi il restait encore à voir jusqu'à quel point la détermination du poids spécifique de la bière privée d'alcool concordait avec le poids spécifique de ce même liquide calculé au moyen de la formule de Tabarié.

Si cette concordance, très probable du reste, existait, on pouvait supprimer les opérations nécessaires à la préparation de la bière privée d'alcool et faire la détermination de l'extrait par voie directe ; ceci était d'autant mieux indiqué qu'on est toujours obligé d'évaporer une certaine quantité de bière pour le dosage des cendres et que, par ce mode de faire, on réalise une économie notable de temps et de travail.

Voici comment nous avons procédé pour vérifier la concor-

dance entre la détermination directe du poids spécifique de la bière privée d'alcool et celle obtenue par le calcul selon Tabarié :

On mesure 100 cc. de bière dans un ballon jaugé, à col étroit. On fait passer le liquide dans une capsule de porcelaine, et l'on évapore au bain-marie, jusqu'à réduction au quart du volume primitif. On remet le résidu dans le ballon jaugé, et l'on complète le volume du liquide à 100 cc. avec de l'eau distillée, en ayant soin de faire cette opération à la température à laquelle on a mesuré la bière. On détermine alors la densité au moyen du picnomètre d'Aubry.

Les essais faits sur les diverses bières débitées dans le canton de Genève (20 bières suisses, 8 bières de Bavière et 2 de Pilsen) ont fourni les résultats ci-après :

Dans	8	analyses	0	dans la 4e	décimale
—	11	—	+ 1		—
—	3	—	+ 2		—
—	7	—	— 1		—
—	1	—	— 2		—

Ces différences sont si minimes qu'elles ne jouent pour ainsi dire aucun rôle dans le calcul de l'extrait.

L'évaporation de la bière à feu nu, autorisée selon les prescriptions allemandes, ne nous a pas donné de bons résultats ; en effet, en procédant de la sorte, beaucoup de bières se troublent fortement, par suite de la séparation d'une certaine quantité de substances rendues insolubles ; en évaporant au bain-marie, cet inconvénient est de moindre importance, Nous avons attribué à cette précipitation le fait que toutes les différences retrouvées dans nos premiers essais sont des différences en moins pour la densité par voie directe. Cette constatation nous a amenés à essayer de diminuer encore cette séparation de parties insolubles, ce à quoi nous sommes arrivés en chauffant au bain-marie, dans le ballon jaugé et pendant 20 minutes environ, la bière déjà privée d'alcool et presque rétablie à son volume initial ; on laisse ensuite refroidir, et l'on complète le volume comme d'habitude. Une bonne partie des bières ainsi traitées sont devenues presque tout à fait limpides, et les résultats donnés par le tableau ci-dessus prouvent clairement l'influence favorable de cette modification du procédé sur l'exactitude des résultats.

Voici maintenant en quoi consiste la méthode directe de détermination de l'extrait, appliquée par nous :

Tout d'abord, nous employons des capsules de platine qui ont la forme des capsules normales allemandes, mais dont les dimen-

sions sont considérablement réduites ; le diamètre supérieur est de 5 cm. 5, la hauteur 1 cm. 5, le poids de 8 à 9 gr. L'ouverture du bain-marie est de 5 cm. 2 de diamètre.

De nombreux essais comparatifs nous ont montré que, pour obtenir les mêmes résultats que par voie indirecte, il faut opérer comme suit :

On mesure dans une capsule de platine 10 cc. de bière, débarrassée de son acide carbonique, et on laisse évaporer pendant une heure exactement sur le bain-marie bouillant ; on porte ensuite l'extrait dans l'étuve à eau de Moslinger, en ayant soin que la capsule soit placée sur le fond même de l'étuve et non sur un trépied ; on laisse dessécher pendant une heure encore, et l'on pèse après refroidissement dans l'exsiccateur.

Le tableau ci-après montre la concordance entre les résultats obtenus par voie directe et ceux donnés par la méthode indirecte :

Poids spécifique de la bière débarrassée d'alcool	Poids spécifique calculé de la bière-alcool, d'après la formule Tabarié $1 + (S - S_1)$.	Extrait calculé d'après le poids spécifique de la bière débarrassée d'alcool (table de Windisch).	Extrait par voie directe selon Ackermann. (en gr. par litre).
1,0221	1,0222	57,1	56,3
1,0268	1,0270	69,3	69,4
1,0215	1,0217	55,6	55,1
1,0215	1.0215	55,6	56,5
1,0175	1,0178	45,2	44,9
1,0217	1,0219	56,1	56,3
1,0180	1,0180	46,5	46,1
1,0249	1,0251	64,4	65,1
1,0265	1,0267	68,5	69,5
1.0224	1,0225	57,9	57,4

Toutes les déterminations de poids spécifique ont été faites à l'aide du picnomètre d'Aubry.

Ces chiffres nous autorisent à tirer les conclusions suivantes :

1° La concordance entre les poids spécifiques de la bière débarrassée d'alcool, poids spécifiques obtenus soit indirectement d'après la formule de Tabarié, soit par la prise directe de la densité de la bière évaporée et rétablie à son volume primitif, est telle que les poids spécifiques obtenus par l'une ou l'autre méthode peuvent indifféremment être utilisés pour le calcul de l'extrait. Cependant, en nous basant sur les observations que

nous avons mentionnées plus haut, la densité déterminée par la formule de Tabarié nous paraît conduire à des résultats plus sûrs.

2° L'application de la méthode directe de dosage de l'extrait nous semble d'autant plus indiquée que :

a) L'on est toujours obligé d'évaporer de la bière pour le dosage des cendres, ce qui fait que la détermination directe de l'extrait n'occasionne, pour ainsi dire, aucun travail supplémentaire.

b) Les résultats obtenus en observant ponctuellement nos prescriptions sont tellement exacts que ceux-ci constituent un contrôle suffisant de la détermination de $S - S_1$.

3° D'après ce qui précède, l'évaporation de la bière pour la détermination de la densité de la bière privée d'alcool devient une opération superflue, d'où résulte une notable économie de temps et de travail, sans que, pour cela, l'exactitude des déterminations et leur contrôle l'une par l'autre en soient amoindris.

(*A suivre*).

Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses dérivés,

Par MM. A. Muntz, membre de l'Institut, directeur des laboratoires de chimie à l'Institut national agronomique, et H. Coudon, chef des travaux chimiques à l'Institut national agronomique.

(*Suite et fin*) (1).

En appliquant ce procédé à 40 échantillons de beurres purs, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Acides volatils insolubles p. 100	Rapport $\frac{\text{acides vol. insol.}}{\text{acides vol. sol.}} \times 100$
Moyenne	0,652	12,04
Minimum..........	0,50	9,1
Maximum..........	0,87	15,6

Les acides volatils solubles présentent des variations d'une certaine importance, et ce sont précisément ces variations qui ont jeté un trouble dans la constatation de la fraude des beurres. Il est cependant à remarquer que les chiffres obtenus par nous ne représentent pas, comme dans le cas de la méthode officielle établie à la suite de la loi de 1897, la totalité des acides volatils qui

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 281.

existent en réalité dans le beurre, mais seulement une fraction aliquote déterminée par la nature même du mode opératoire, et sous ce rapport, notre méthode se rapproche du procédé Reichert-Meissl-Wolny, qui est le plus généralement adopté.

Si nous considérons les acides volatils insolubles, les écarts sont moins considérables, et l'on voit que, si la moyenne est de 0.652, le minimum ne descend pas au-dessous de 0.50, alors que le maximum ne dépasse pas 0.87. Nous retiendrons surtout ce dernier chiffre, sur lequel nous aurons à revenir plus loin.

Si nous examinons maintenant les rapports des acides volatils insolubles aux acides volatils solubles, nous trouvons encore une constance relative, puisque, la moyenne étant de 12.04, le chiffre minimum ne s'abaisse pas au-dessous de 9.1, tandis que le chiffre maximum ne dépasse pas 15.6.

Voici maintenant les résultats fournis par l'examen d'huiles de coco de provenances diverses :

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100	Rapport $\frac{\text{Acid. insol.}}{\text{Acid. sol.}} \times 100$
Végétaline, marque Rocca, Tassy et de Roux (Marseille).........	1,20	3,01	250,3
Huile de coco du Nord envoyée par M. Querré...............	1,23	3,38	274,4
Cocos-Butter de provenance anglaise..........	1,15	3,63	314,7
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseille)............	1,27	3,60	282,3

Les margarines proprement dites et les graisses animales ou végétales, en général, ne contiennent des acides volatils solubles et insolubles qu'en proportions extrêmement minimes, qui ne sont pas de nature à intervenir dans le mode de recherche auquel nous nous sommes arrêtés. Voici, à titre d'exemple, ce que donnent les margarines qu'on trouve habituellement dans le commerce :

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100
Margarine Mouriès du commerce.	0,04	0,16

Ces chiffres montrent combien ces quantités sont minimes et négligeables, en regard de celles qu'on trouve dans les huiles de coco.

On voit que ce nouveau procédé permet de différencier d'une façon très nette le beurre de coco du beurre de vache. Les acides volatils solubles dans l'eau ne sont que le quart de ce qu'ils sont

dans le beurre, et les acides volatils insolubles dans l'eau existent, au contraire, dans le coco, quelle que soit son origine, en proportion 4 ou 5 fois plus considérable que dans le beurre.

A notre avis, si l'on a regardé pendant longtemps comme difficile la recherche ou la reconnaissance de la falsification des beurres par le coco, cela tient à ce qu'on n'avait pas suffisamment fait la distinction entre les acides volatils solubles et les acides volatils insolubles. Nous avons, au contraire, attaché la plus grande importance à cette séparation, qui est logique et qui, de plus, est très facile.

Application du procédé à l'étude des beurres falsifiés. — Dans le coco comparé au beurre, les acides volatils solubles diminuent considérablement et, inversement, les acides volatils insolubles augmentent dans de fortes proportions. Ces différences absolues avec le beurre sont déjà très frappantes, mais nous avons pensé qu'on pouvait les accentuer et les rendre plus palpables encore en établissant le rapport qui existe entre ces deux natures d'acides. Aussi voyons-nous que, si, dans le beurre, ce rapport est en moyenne de 12.04, il atteint, dans les huiles de coco examinées, le chiffre de 280, qui est 23 fois plus élevé que dans le beurre. Il y a là, évidemment, un moyen de distinguer avec la plus grande netteté l'huile de coco de la matière grasse du beurre, et l'on pouvait prévoir que, dans les mélanges de ces deux produits, la détermination des acides volatils solubles et insolubles, et surtout le rapport de ces deux acides entre eux, permettrait de caractériser avec certitude la présence du coco dans les beurres fraudés.

Cette idée, qui découle logiquement de nos premières études, a été contrôlée par nous par un grand nombre d'observations directes.

Nos essais ont surtout porté sur le produit fabriqué par MM. Rocca, Tassy et de Roux, connu sous le nom de Végétaline, parce que ce produit est de beaucoup le plus répandu.

Nous avons ainsi reconnu que l'addition de 10 p. 100 seulement de coco au beurre donne un résultat très net, comme le montrent les chiffres suivants :

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100	Rapport
Beurre pur, environs de Rouen (Seine-Infér.)	5,34	0,69	12,9
Même beurre avec 10 p. 100 de coco	4.90	1,01	20,6

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100	Rapport
Beurre pur, laiterie de Kermabon (Morbihan)..................	5,56	0,56	10,0
Même beurre avec 10 p. 100 de coco........................	5,23	1,03	19,6
Beurre pur, Ste-Gemme-la-Plaine (Vendée).....................	5,73	0,66	11,6
Même beurre avec 10 p. 100 de coco........................	5,30	1,02	19,2

On pourrait pousser à l'extrême limite la recherche de la falsification par l'huile de coco, si les beurres avaient une composition constante et donnaient des rapports toujours identiques. Mais, comme quelques écarts se produisent entre les beurres d'origine différente, on tombe, avec les faibles quantités de coco, sur des chiffres voisins de la limite supérieure donnée par certains beurres purs. De là, une incertitude qui doit engager à ne pas demander à ce mode d'investigation plus qu'il ne peut donner en réalité et plus qu'il n'est nécessaire d'obtenir pour la constatation pratique de la fraude.

En comparant entre eux les chiffres fournis par les beurres purs et par les beurres falsifiés à l'aide de l'huile de coco, nous voyons que, dans tous les cas observés, le beurre pur donne une proportion d'acides volatils insolubles qui ne dépasse pas 0.87 p. 100, alors que les beurres falsifiés, même à faible dose, par exemple à 10 p. 100, donnent plus de 1 p. 100. Avec les méthodes volumétriques employées pour ces titrages, les erreurs peuvent être regardées comme nulles, et une différence de 0.15 p. 100, par exemple, dans la teneur en acides volatils insolubles indique avec la plus grande certitude, même dans les cas où la constatation est la plus difficile, un écart de composition dû à l'introduction frauduleuse de l'huile de coco.

De même, le rapport des acides insolubles aux acides solubles, qui, dans les beurres purs, ne donne pas 16, monte au-dessus de 19, c'est-à-dire donne un écart de plus de 3 dans les cas les plus défavorables. Le plus souvent, on trouve un écart d'au moins 0.15 pour les acides insolubles, avec une différence de 4 pour le rapport des acides volatils entre eux.

On voit que, par ce procédé, on peut reconnaître avec la plus grande netteté l'introduction du coco dans le beurre et même en déterminer approximativement la proportion, en se basant sur les différences entre les acides volatils insolubles, ainsi que sur le rapport des acides volatils entre eux.

Comme, dans les cas d'expertise, le chimiste n'a pas à sa disposition, en même temps que l'échantillon incriminé, un échantillon de beurre pur d'origine identique à celui qui est entré dans cet échantillon, il faut établir une base reposant sur une composition moyenne et déterminer en même temps de combien les beurres purs peuvent s'écarter de cette moyenne. Les beurres incriminés qui s'en éloigneraient assez pour sortir des limites entre lesquelles sont compris les beurres purs les plus divers, devraient donc être regardés comme fraudés. L'importance de cet écart permettra de déterminer approximativement la proportion d'huile de coco ajoutée.

En considérant, dans leur ensemble, les beurres purs au point de vue de leur richesse en acides volatils insolubles et du rapport que ceux-ci présentent avec les acides volatils solubles, nous trouvons, pour les acides volatils insolubles :

Moyenne : 0,652 p. 100
Maximum : 0,87 —

et, pour le rapport des acides volatils insolubles aux acides volatils solubles :

Moyenne : 12,04
Maximum : 15,6

Si les chiffres fournis par les beurres incriminés dépassent le maximum dans ces deux déterminations, on peut être assuré que le beurre est additionné d'huile de coco.

Ainsi, lorsque le chiffre des acides volatils insolubles est voisin de 1 p. 100 et que le rapport se rapproche de 20, on peut affirmer l'existence du beurre de coco dans la proportion d'au moins 10 p. 100. Lorsque le chiffre des acides volatils insolubles est compris entre 1.1 et 1.2 p. 100 et que le rapport s'élève à plus de 22, on peut être certain que la falsification a été faite avec au moins 15 p. 100 d'huile de coco. Pour une fraude à 20 p. 100, on aurait 1.3 à 1.4 p. 100 d'acides volatils insolubles et un rapport de 25 à 29, et ainsi de suite, la falsification étant d'autant plus apparente que la proportion d'huile de coco est plus élevée.

Répétons ici que ces chiffres s'appliquent au mode opératoire que nous avons adopté, mais qu'ils seraient différents si l'on apportait des modifications à notre procédé, tout en gardant leur valeur relative. Il conviendrait de déterminer à nouveau ces bases, si l'on suivait, pour la reconnaissance de la fraude, un mode opératoire différent du nôtre.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que le cas le plus simple de la

falsification du beurre, c'est-à-dire celui où l'huile de coco est employée seule, mais, la falsification peut être plus complexe et l'on peut mélanger au beurre, non-seulement du coco, mais encore des graisses et margarines diverses, animales ou végétales. A l'heure actuelle, certains fabricants de margarine produisent, en vue de la falsification du beurre, des margarines dans lesquelles entrent, en même temps que l'huile de coco, les autres matières grasses qui forment la base de la fabrication des margarines. Il y avait donc intérêt à rechercher si la présence de ces divers corps gras ne serait pas susceptible d'apporter une entrave à la recherche de l'huile de coco.

Nous donnons ci-dessous quelques chiffres obtenus avec de pareils mélanges :

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100	Rapport
Beurre pur	5,34	0,69	12,9
Même beurre avec 15 p. 100 de margarine Mouriès et 15 p. 100 d'huile de coco du Nord	3,96	0,93	23,5
Beurre pur	5,67	0,71	12,5
Même beurre avec 15 p. 100 de margarine Mouriès et 15 p. 100 d'huile de coco du Nord	4,14	0,93	22,5

On voit que, dans ces mélanges, on reconnaît nettement la présence du coco, surtout par le rapport élevé des acides volatils entre eux. Il convient de faire remarquer que, dans de pareils mélanges, la proportion des acides volatils solubles s'abaisse beaucoup et que, même si l'huile de coco pouvait échapper à la recherche, ces beurres n'en seraient pas moins reconnus fraudés, en raison de l'introduction de la margarine, rendue manifeste par l'abaissement de la teneur en acides volatils solubles.

Il peut être aussi intéressant, étant donnée une margarine, de savoir s'il entre, dans sa constitution, de l'huile de coco. Cette recherche est des plus faciles. On voit, en effet, dans ce cas, augmenter immédiatement, dans une très forte mesure, la proportion des acides volatils insolubles. Nous ne citerons qu'un exemple, puisqu'il n'y a aucune utilité à insister sur ce point.

	Acid. volat. solubles p. 100	Acid. volat. insolubles p. 100
Margarine Mouriès	0,04	0,16
Même margarine avec 50 p. 100 huile de coco	0,92	1,52

Ici il y a lieu de faire une observation. L'introduction de l'huile de coco dans la margarine n'est pas interdite, pas plus que celle de n'importe qu'elle autre matière grasse ou huile de bonne qualité. Mais la loi de 1897 interdit, en vue d'éviter une confusion, l'addition aux margarines d'une quantité de beurre supérieure à 10 p. 100. Or, il pourrait arriver qu'un expert, chargé d'examiner une margarine dans le but de rechercher si elle ne dépasse pas, sous ce rapport, la limite imposée par la loi, fût amené, par un examen trop superficiel, à conclure à une addition exagérée de beurre, alors qu'en réalité il aurait affaire à un produit contenant de l'huile de coco. Il lui sera facile d'éviter cette erreur en déterminant, non-seulement les acides volatils solubles, mais encore les acides volatils insolubles, dont la forte proportion lui indiquera, avec une certitude entière, la présence de l'huile de coco.

Conclusion. — En résumé, dans tous les cas qui peuvent se présenter dans la pratique et qui sont soumis à l'appréciation des experts, ceux-ci sont en mesure de se prononcer, sans hésitation, sur la présence de l'huile de coco dans les divers mélanges où l'on peut la faire entrer.

Détermination indirecte de la matière grasse du lait au moyen de la formule de Fleischmann,

Par le Dr A. Steinmann, de Genève.

M. Pierre a publié, dans le numéro de juillet 1904 des *Annales de chimie analytique*, une réponse à mon article paru dans le numéro de juin du même journal, article concernant la détermination indirecte du beurre dans le lait. Dans ma publication, j'affirmais, entre autres, deux choses :

1° Que la formule donnée par M. Pierre, au sujet de la détermination indirecte du beurre dans le lait, était, *avec une très légère variante*, la même que celle donnée bien auparavant par le prof. W. Fleischmann.

2° Que M. Pierre ne devait pas avoir eu connaissance de l'article que j'avais publié en 1901 et dans lequel était proposée la détermination indirecte du beurre dans le lait en appliquant la formule de Fleischmann et en utilisant, pour éviter les calculs, l'appareil du Dr E. Ackermann.

Dans sa réponse, M. Pierre ne parle pas de ce dernier point, ce qui permet de supposer qu'il est d'accord avec moi à ce sujet.

En ce qui concerne mon affirmation ayant trait à l'existence

d'une formule établie par Fleischmann, formule presque identique avec celle proposée dernièrement par M. Pierre, ce dernier dit que j'exagère en constatant la quasi-identité de ces deux équations. Pour prouver son dire, il met en regard sa formule avec une autre qu'il prétend être celle de Fleischmann.

L'équation de Fleischmann, à laquelle je faisais allusion, se trouve dans son livre intitulé : *Lehrbuch der Milchwirtschaft* (1893, p. 329), ainsi que je l'avais expressément spécifié dans mon dernier article. Je la reproduis ici, en changeant les lettres représentant les différents termes, afin que les valeurs de même nature figurent avec les mêmes signes que dans la formule de M. Pierre.

Equation de Fleischmann (1) :

$$B = 0{,}833\ E - \frac{2{,}22\ (100\,d - 100)}{d}$$

Equation de M. Pierre :

$$B = 0{,}84\ E - 222\ (d - 1)$$

Il est à remarquer que la valeur 100 d — 100 est tout simplement le centuple de d — 1, ce qui explique pourquoi Fleischmann utilise le facteur 2,22, au lieu de 222. La seule différence qui existe, mathématiquement parlant, entre les deux formules consiste en ce que le dernier terme : 2,22 (100 d — 100), valeur identique à 222 $\times$ (d — 1), est divisé par la densité dans la formule de Fleischmann. Quant aux facteurs 0,833 et 0,84, leur écart est très faible, et, comme le dit fort justement Fleischmann, ce facteur doit varier quelque peu avec la composition moyenne des laits des diverses régions.

Il me semble assez évident, et je ne crois pas être le seul de cette opinion, que ces deux formules ne diffèrent entre elles que par une très légère variante. Ce qui est surprenant, c'est que, malgré mes indications précises sur la source où l'on pouvait trouver la formule de Fleischmann, M. Pierre ait cru devoir passer cette dernière sous silence et en donner une tout autre à la place.

En outre, M. Pierre prétend que, bien avant Fleischmann, en 1884, Quesneville avait montré la relation qui existe entre le poids spécifique, la teneur en matière grasse et en résidu sec du lait. A supposer que Quesneville ait établi une formule semblable à celle de Fleischmann, *ce qui n'est absolument pas le cas,*

(1) B, matière grasse ; E, résidu sec dans 100 gr. de lait; d, densité du lait.

il n'aurait pas pu le faire *bien* avant Fleischmann, puisque la publication de Quesneville date de 1884 et que les formules de Fleischmann ont été publiées en 1885 (1).

Ce dernier les a reproduites dans son livre en 1893, et ses formules sont actuellement utilisées journellement par tous les chimistes au courant de l'analyse du lait. Il y a lieu d'ajouter que le travail de Quesneville a eu pour but d'établir une méthode d'analyse permettant de doser les divers éléments du lait par la détermination des densités du lait, de ce dernier débarrassé de la matière grasse et du sérum, ce qui n'a qu'un rapport assez éloigné avec les déterminations faites au moyen des formules de Fleischmann

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Origines alimentaires de l'arsenic normal chez l'homme. — MM. A. GAUTIER et CLAUSSMANN (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 11 juillet 1904). — M. Armand Gautier a déjà montré que l'arsenic, après s'être localisé normalement dans les organes ectodermiques, se perd incessamment par la desquamation épithéliale, la chute des cheveux et des ongles, le flux menstruel, les fèces, etc. Il s'est demandé à quelles sources l'économie emprunte cet élément, notoirement indispensable à quelques tissus.

En collaboration avec M. Claussmann, il a recherché quels sont les aliments qui fournissent l'arsenic et quelles sont les proportions qu'on en peut trouver dans ces aliments. De leurs expériences, il résulte que la chair musculaire des mammifères en renferme très peu, comparativement à la proportion qu'on rencontre dans les organes réellement arsenicaux ; il est même possible que cet arsenic, qu'on trouve dans le muscle, y existe à l'état d'arsenic circulant, et non d'arsenic fixé ; ce qui semble confirmer cette opinion, c'est que la chair des poissons contient des quantités d'arsenic très variables, suivant que ces animaux vivent dans une eau de mer plus ou moins arsenicale ou qu'ils reçoivent plus ou moins de ce métalloïde avec leur nourriture.

Parmi les aliments arsenicaux, la chair de certains poissons et celle des crustacés sont, avec le sel gris, les aliments les plus riches en arsenic. Le pain de froment est peu arsenical. Les feuilles vertes de choux cabus, les haricots, ne contiennent

(1) *Journ. f. Landw.*, 1885, t. XXXIII, p. 251.

aucune trace d'arsenic. Il est inexact de dire que l'arsenic se trouve partout et qu'il fait partie intégrante de toute cellule vivante. Le vin, l'eau de boisson sont les sources auquelles nous puisons la majeure partie de l'arsenic que nous assimilons.

Si, grâce à ces données, on calcule la quantité d'arsenic qui entre dans la consommation alimentaire d'une journée, et si l'on prend, comme type d'alimentation moyenne, celle des Parisiens, on arrive aux nombres suivants :

	Quantité moyenne consommée par jour.	Arsenic contenu dans la quantité ci-contre.
	—	—
Pain	420 gr.	2,9 millièmes de milligr.
Viande (désossée) . .	180 —	1,8 —
Poisson	35 —	4,2 —
Œufs (sans coquille) .	24 —	0,05 —
Légumes herbacés . .	250 —	0,50 —
Légumes en grains . .	40 —	2, —
Pommes de terre . .	100 —	1,12 —
Lait	213 —	0,10 —
Vin	518 —	2,9 —
Bière.	30 —	0,0 —
Sel marin	10 —	2,3 —
Eau de boisson . . .	1 litre	5,0 —
Arsenic total par jour. .		20,9

A raison de 21 millièmes de milligr. par jour, l'arsenic consommé pendant une année serait de 7 milligr. 66, et cette quantité suffit largement à nos besoins. On sait que l'arsenic s'élimine par desquamation et dépilation ; or, un homme de vingt à quarante ans ne produit guère plus de 45 à 70 gr. de cheveux par an, ce qui correspond à une perte *minima* de 21 millièmes de milligr. par jour. La coupe de la barbe et des ongles, la desquamation épithéliale, le flux menstruel, et certainement les matières fécales entraînent le reste de l'arsenic.

Au point de vue médico-légal, l'expert doit tenir compte des quantités relativement considérables qui se trouvent dans certains aliments, tels que poissons, crustacés, sel marin, vin, etc. Si, dans une expertise, on recherche l'arsenic dans le contenu intestinal, comme on le fait le plus souvent, on devra se préoccuper de la composition des derniers repas. Il sera prudent de se borner à rechercher l'arsenic dans les organes où il n'existe pas normalement ou dans lesquels il n'existe qu'à l'état de traces infinitésimale (foie, rate, muscles et tunique de l'intestin). Toutefois, la présence de l'arsenic dans le contenu intestinal, en quantité se rapprochant du dixième de milligr , ne paraît pas pouvoir être mise sur le compte de l'arsenic alimentaire.

Falsification du lait par addition de matière grasse. — MM. IMBERT, CELLIER et ROS (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de mai 1904).— MM. Imbert, Cellier et Ros ont eu l'occasion d'examiner divers échantillons de lait, dans lesquels ils trouvèrent, par le procédé Gerber, jusqu'à 120 gr. de matière grasse par litre. Ces laits avaient été prélevés chez un laitier au moment de la mise en vente. Dans l'impossibilité de faire une analyse convenable avec les 20 cc. de lait qui leur avaient été remis pour chaque échantillon, ils firent des prélèvements à plusieurs reprises chez le laitier, au moment où le lait lui était remis, et l'analyse sommaire de ces échantillons révéla des doses de matière grasse qui dépassaient 40 gr. par litre et qui, pour un échantillon, atteignait 79 gr.

MM. Imbert, Cellier et Ros firent alors un prélèvement à l'étable du fournisseur ; après avoir fait procéder, en leur présence, à la traite de 100 vaches de la laiterie, ils prirent des échantillons qui présentèrent à l'analyse les caractères du lait normal ; le degré cryoscopique était celui admis par Winter. Quant aux quantités d'extrait, de beurre, de lactose et de cendres, elles étaient comprises entre les limites généralement observées pour les laits moyens.

En comparant les points de congélation de ces laits authentiques et leur richesse en beurre aux points de congélation et à la teneur en beurre des échantillons primitivement analysés, MM. Imbert, Cellier et Ros conclurent à un mouillage de 4 à 5 p. 100 et surtout à une addition de matière grasse.

En général, les chimistes ne se préoccupent guère que du mouillage et de l'écrèmage ; par suite de la maladresse du laitier, MM. Imbert, Cellier et Ros ont été mis sur la voie d'une falsification consistant en une addition de corps gras ; si cette addition avait été faite plus scientifiquement, de manière que la substance grasse ajoutée ne dépassât pas la quantité nécessaire pour maintenir la richesse du lait dans les limites ordinairement admises, la fraude eût vraisemblablement passé inaperçue.

La conclusion de ces constatations, c'est qu'un laitier n'a pas hésité à additionner son lait de matière grasse. Si cette fraude devait se développer, il ne suffirait plus de doser le beurre dans le lait ; il faudrait encore l'analyser.

Lait falsifié par addition de matière grasse étrangère. — M. RAOUL ROCHE (*Revue internationale des falsifications* de mai-juin 1904). — M. Raoul Roche a eu l'occasion d'examiner, en juin dernier, un lait semblable à ceux qu'ont analysés MM. Imbert, Cellier et Ros. Voici la composition de ce lait :

Densité	1019
Extrait sec.	167 gr. 75 par litre.

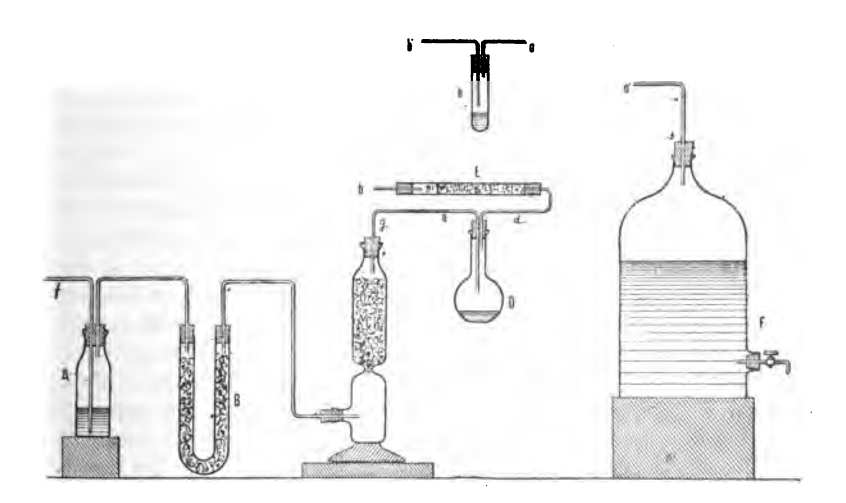
Matière grasse . . .	85 gr. 10 par litre
Cendres.	5 gr. 50 —
Antiseptiques	Néant.

La très petite quantité de liquide n'a pas permis à M. Roche de déterminer la nature de la matière grasse additionnée ni de rechercher si la composition anormale du lait résultait de l'addition d'une graisse étrangère ou simplement d'un mélange avec de la crème. Il s'est borné à signaler la quantité anormale de beurre rendant ce lait suspect, mais sans conclure à une fraude.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du fluor par perte de poids. — M. RAMON LLORD, de Madrid. — Le procédé de dosage du fluor que propose M. Llord est une modification de celui de Wœhler, consistant à faire passer le fluor à l'état de fluorure de silicium, qu'on volatilise, et la perte de poids indique le poids du fluor. M. Llord facilite la séparation du fluorure de silicium en l'entraînant au moyen d'un courant d'air sec.

Voici la description de l'appareil dont il se sert : il prend un matras à fond plat D, d'une capacité de 60 cc. environ, bouché



avec un bouchon percé de deux trous ; dans l'un de ces trous, passe un tube *a*, recourbé à angle droit, par lequel arrive le courant d'air sec et dont l'extrémité inférieure pénètre dans le matras un peu au-dessous de la naissance du col ; l'autre trou donne

passage au tube *d*, recourbé trois fois à angle droit, ainsi que le montre la figure ci-dessous ; l'une des extrémités de ce tube pénètre dans le matras un peu au-dessous du bouchon, tandis que l'autre pénètre à travers un bouchon dans un tube plus gros E, qui contient, dans la moitié de droite, de petits fragments de chlorure de calcium spongieux, assujettis entre deux tampons d'ouate et introduits dans le tube alors qu'ils étaient fortement chauffés ; l'autre moitié du tube E, est garnie de morceaux de pierre ponce, imprégnés de sulfate de cuivre anhydre et introduits également dans le tube alors qu'ils étaient fortement chauffés.

L'extrémité gauche du tube E est bouchée par un bouchon que traverse un petit tube droit *b*.

L'ensemble de l'appareil pèse de 40 à 60 gr.

Pour reconnaître la présence du fluorure de silicium produit dans la réaction, on dispose, au-dessus de l'appareil, un tube *indicateur h*, qui contient de l'eau et qui est soutenu par une pince du support qui soutient le matras. Ce tube *h* est bouché par un bouchon traversé par deux tubes *b'* et *o*, coudés à angle droit ; l'un de ces tubes, *b'*, est destiné à être relié par un caoutchouc au tube *b* dont il a été parlé ci-dessus et par lequel passent les gaz sortant du matras et l'air sec provenant de la partie gauche de la figure (A, B, C). Quant au tube *o*, il est destiné à être relié avec le tube *o'*, qui surmonte un flacon *aspirateur* F.

Le courant d'air sec est obtenu en faisant passer l'air, qui est aspiré par l'écoulement du liquide de l'aspirateur F, dans un flacon A contenant SO^4H^2 concentré, lequel communique avec un tube en U, B, plein de chlorure de calcium fortement chauffé avant d'être introduit dans ce tube ; ce tube en U communique lui-même avec une cloche C, garnie, dans sa partie supérieure, de chlorure de calcium chauffé.

L'intérieur de cet appareil dessécheur est isolé de l'atmosphère au moyen de deux petits tubes de caoutchouc, qu'on adapte aux tubes *f* et *g*, et dans lesquels on introduit de petites baguettes de verre plein.

Pour faire fonctionner l'appareil, on sépare le matras D de son bouchon, qui est accompagné de ses tubes *a* et *b*, lesquels doivent être garnis d'un petit tube de caoutchouc dans l'extrémité duquel on introduit une petite baguette de verre plein, dans le but d'empêcher toute communication avec l'air extérieur. On prend la même précaution pour l'extrémité du tube *d*, qui est destiné à pénétrer dans le matras D.

On chauffe le matras D vide ; on y introduit la matière à essayer, réduite en poudre, en prenant soin de se servir d'un entonnoir en papier, afin qu'aucune parcelle de cette poudre n'adhère au col ; la matière doit être préalablement additionnée de 10 à 12 fois son poids de silice pure et calcinée, si elle ne

contient, par elle-même, ni silice ni silicates ; si elle en contient, comme c'est le cas pour les eaux minérales, il suffit d'ajouter un poids de silice égal à 3 ou 4 fois le poids de la matière ; la matière à essayer ne doit contenir aucune substance capable de dégager un gaz quelconque, autre que du fluorure de silicium, au contact de l'acide sulfurique. Les corps qu'il y a lieu d'éliminer le plus souvent sont l'acide carbonique et le chlore ; on élimine le premier au moyen de l'acide acétique ; le deuxième est enlevé par de copieux lavages.

La matière, convenablement préparée, étant placée dans le matras, on l'arrose d'une quantité de SO^4H^2 concentré telle que, à la fin de l'opération, on obtienne, dans le matras, un mélange suffisamment fluide pour être facilement traversé par les bulles de gaz (de 5 à 20 gr.) ; on bouche alors le matras après avoir retiré le tube de caoutchouc de l'extrémité inférieure du tube *d*, et l'on pèse l'appareil ; on l'assujettit ensuite par son col à la pince d'un support ; on retire la baguette de verre du tube *a*, et l'on relie celui-ci au tube *g* au moyen d'un tube en caoutchouc qui doit avoir 4 à 5 centim. de longueur, afin qu'il soit possible d'agiter le matras D ; on débouche l'extrémité du tube *b*, qu'on relie, à l'aide d'un tube de caoutchouc, au tube *b'* du tube indicateur, lequel a été assujetti au-dessus du matras au moyen d'une pince du même support. L'autre tube *o* de l'indicateur est relié au tube *o'* de l'aspirateur, et l'on ouvre immédiatement le robinet de ce dernier, de manière que l'eau qu'il contient puisse s'écouler goutte à goutte ; on laisse passer ainsi de l'air pendant quelques minutes par le tube *f*, et, lorsqu'il en est passé un volume double environ du volume du matras, on chauffe doucement le fond de ce dernier avec une lampe à alcool ; on agite plusieurs fois le matras, en lui imprimant un mouvement circulaire ; on chauffe davantage, et l'on arrête le chauffage lorsqu'on ne voit plus de bulles se former. (Il faut éviter de chauffer assez fortement pour qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique ; une température un peu supérieure à 100 degrés est suffisante) ; on continue à laisser passer le courant d'air jusqu'à complet refroidissement du matras.

Par le tube indicateur, on a vu se former, dès le début de la réaction, à la surface de l'eau, de la silice, qui augmente progressivement et qui finit par se crevasser et à se déposer au fond du tube.

Après refroidissement du matras, on suspend le courant d'air ; on enlève les caoutchoucs des tubes *a* et *b* ; on referme ceux-ci avec les petits tubes en caoutchouc garnis de baguettes de verre, et l'appareil, ainsi isolé de nouveau de l'air extérieur, est pesé une deuxième fois. La perte de poids représente le poids du fluorure de silicium expulsé de l'appareil. Cette perte de poids,

multipliée par le facteur 0,73, donne la quantité de fluor contenue dans la matière analysée.

M. Llord s'est assuré qu'en opérant sur 10 et même sur 5 milligr. de fluorure de calcium, il obtenait des résultats s'approchant très sensiblement du chiffre théorique.

Il est possible de faire plusieurs dosages successifs sans renouveler le chlorure de calcium et la pierre ponce du tube E.

On peut recourir au procédé de M. Llord pour doser le fluor dans les eaux minérales ; pour cela, on évapore de 10 à 12 litres d'eau, en y ajoutant un peu de carbonate de soude, si elle n'est pas alcaline ; on chauffe au rouge naissant le résidu sec ; on traite le résidu par l'eau ; on ajoute du chlorure de calcium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; on filtre ; on recueille le précipité, qui est composé en majeure partie de carbonates de chaux et de magnésie et qui contient aussi le fluor à l'état de fluorure de calcium ; on lave le précipité jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlore ; on le sèche, et on le chauffe modérément au rouge ; on le traite par l'acide acétique ; on évapore jusqu'à disparition de toute odeur acétique ; on reprend par l'eau ; on filtre ; on lave le résidu ; on le sèche et on le calcine ; on le place ensuite dans le matras D, et l'on continue l'opération comme il a été dit ci-dessus.

Ce même procédé peut encore servir à la détermination de la richesse en fluor de certains produits minéraux et industriels.

Dosage du nickel. — M. BONALD CLARKE (*Engineer. and mining Journal*, 1904, p. 1004). — Cette méthode est basée sur la formation, par le cyanure de potassium, en solution ammoniacale, d'un cyanure double de potassium et de nickel.

On emploie, comme indicateur, un peu d'iodure d'argent en suspension.

L'iodure d'argent est insoluble dans l'ammoniaque et ne se dissout dans la solution de cyanure que lorsque le nickel a été intégralement transformé en cyanure double. A ce moment, la solution devient limpide ; on peut estimer la quantité de cyanure de potassium nécessaire à l'éclaircissement de la solution à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent.

On peut simplifier ce procédé en ajoutant une petite quantité de cyanure d'argent à la solution de cyanure de potassium, et versant cette solution dans la solution ammoniacale de nickel contenant de l'iodure de potassium. La solution devient de plus en plus trouble, jusqu'à ce que le cyanure double de nickel soit entièrement formé, après quoi elle se clarifie graduellement. Avec les minerais néo-calédoniens, la méthode marche bien, sauf en présence de grandes quantités de fer.

La méthode ne peut évidemment pas être appliquée en pré-

sence des métaux tels que le cuivre, le manganèse, le zinc, etc., qui passent dans la solution ammoniacale.

P. T.

Sur l'essai de l'étain. — M. J.-H. COLLINS (*Engineering and mining Journ.*, 1904, p. 928). — Dans l'essai de la cassitérite à l'aide de la méthode par fusion avec du cyanure de potassium, on recommande parfois de faire bouillir préalablement le minerai avec HCl ou SO^4H^2. L'auteur a contrôlé ce mode opératoire sur les échantillons suivants :

1° Cristaux de cassitérite pure et légèrement colorés de *Great Wheal Fortune mine* (Cornouailles) ;

2° Cassitérite de belle couleur brune, de *Wheal Metal mine* (Cornouailles), contenant 99,2 p. 100 de SnO^2 ;

3° Cassitérite à apparence ligneuse (*étain de bois*), brun-rougeâtre du Mexique, contenant 94 p. 100 de SnO^2 ;

4° Cassitérite à apparence ligneuse, brun-grisâtre de Bolivie, contenant 68 p. 100 de SnO^2 ;

5° Mélange de cassitérite à aspect ligneux, brun-noir, et de cassitérite cristallisée, contenant 94,5 p. 100 de SnO^2.

0 gr. 5 de chaque échantillon, réduit en poudre fine, ont été attaqués par 20 cc. de SO^4H^2 et 2 gr. de zinc pur, pendant une nuit ; l'étain a été dosé dans les solutions filtrées.

N° 1	a donné	0,6	p. 100	de SnO^2 soluble
— 2	—	1,8	—	—
— 3	—	32,0	—	—
— 4	—	72,0	—	—
— 5	—	16,2	—	—

Un semblable traitement avec HCl a donné des résultats comparables.

De ces expériences, on conclut que les variétés ligneuses sont facilement solubles, le n° 4 donnant même 72 p. 100 d'oxyde d'étain soluble sur une teneur totale de 74 p. 100 de SnO^2.

P. T.

Sur l'essai de l'étain. — M. J. S. C. WELLS (*Engineer. and mining Journal*, 1904, p. 957). — Dans le but de faciliter la dissolution de l'étain, de la cassitérite, l'auteur tenta de réduire le minerai en présence de zinc et d'HCl dilué.

Un minerai de Cornouailles fut ainsi aisément réduit ; au contraire, un minerai provenant de Durango (Mexique) ne se réduisit presqu'en aucune façon.

L'auteur ajouta alors un fragment de platine au mélange de minerai finement pulvérisé, de zinc et d'HCl. L'oxyde d'étain du minerai se réduisit alors très facilement.

La chaleur favorise la réduction. Il est nécessaire d'agiter fré-

quemment, afin de maintenir autant que possible le minerai en contact avec le zinc et le platine.

Aussitôt que la décomposition est terminée, l'excédent de zinc et l'étain provenant de la réduction sont dissous dans HCl.

Il est bon de traiter le résidu de la même manière que précédemment, afin d'être assuré de la transformation intégrale de l'oxyde d'étain.

Il est préférable d'employer HCl concentré et un grand excès de zinc. P. T.

Méthode rapide et exacte pour la détermination volumétrique de l'acide carbonique. — M. TH. MACARA (*The Analyst*, mai, 1904, p. 153). — Ce procédé est basé sur le fait que le carbonate de baryte se comporte comme un alcali avec le méthylorange.

L'appareil employé se compose : 1° D'une fiole à décomposition A, fermée par un bouchon percé de deux trous, dans l'un desquels passe un entonnoir C à longue douille et à robinet ; dans l'autre trou passe un tube de dégagement ; 2° d'une fiole à absorption B, fermée aussi par un bouchon à deux trous, qui laissent passer un long tube D, allant jusqu'au fond de la fiole, et un tube de sûreté E, à entonnoir, qui sert de tube à dégagement.

Les solutions nécessaires au dosage sont les suivantes :

1° Une solution saturée à froid d'hydrate de baryte ;

2° Une solution N/2 ou N/10 d'HCl ;

3° Une solution au 1/5 d'HCl ;

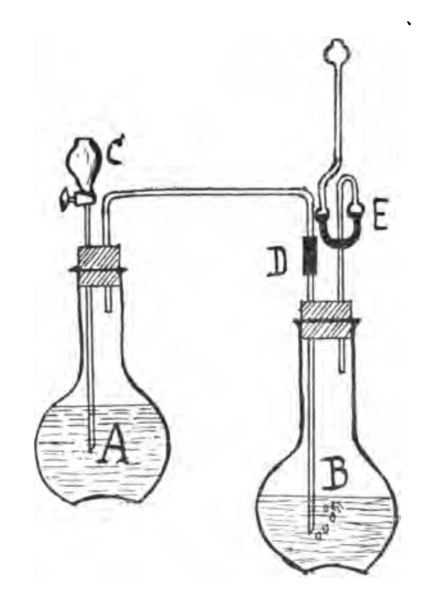
4° Une solution de phénolpthaléine ;

5° Une solution de méthylorange.

Mode opératoire. — Une quantité connue (équivalente à environ 2 gr. 5 de carbonate de chaux) de l'échantillon est placée dans la fiole A ; on ajoute de l'eau distillée, exempte d'acide carbonique ; on met un grand excès de solution d'hydrate de baryte dans la fiole B ; on ajoute à celle-ci quelques gouttes de phénolphtaléine ; on met aussi un peu d'eau de baryte dans l'entonnoir de sûreté E.

A et B sont réunis avec un tube en caoutchouc, puis on ajoute dans la fiole A, par le tube C, HCl ou SO^4H^2, et l'on porte peu à peu à l'ébullition, jusqu'à ce que le dégagement gazeux ait cessé ; lorsque la réaction est terminée, les fioles sont détachées ; on fixe un petit entonnoir ordinaire sur le tube D, et l'on ajoute HCl dilué jusqu'à neutralisation de l'hydrate de baryte en excès ; on ajoute alors 2 ou 3 cc. de la solution d'hydrate de baryte, pour rétablir une légère alcalinité, et l'on agite la fiole pour réabsorber l'acide carbonique qui aurait pu être mis en liberté ; le bouchon est enlevé de la fiole et le contenu de E est transvasé dans la fiole ; le tube D est frotté avec une baguette de caoutchouc, afin

d'enlever les quelques traces de carbonate de baryte qui y adhèrent et qui sont réunies dans B ; l'excès d'hydrate de baryte est alors exactement neutralisé avec HCl N/2 ou N/10, puis on ajoute au liquide neutralisé quelques gouttes de méthylorange, et l'on continue de titrer avec HCl ; vers la fin, on chauffe légèrement, en ajoutant l'acide goutte à goutte jusqu'à coloration rose persistante.



Lorsque l'échantillon à analyser renferme de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, du chlore, du brome, etc., il y a quelques précautions à prendre ; on ajoute dans la fiole A, avant l'addition d'acide, du sulfate de cuivre, lorsqu'il y a de l'hydrogène sulfuré, ou un chromate lorsqu'il y a de l'acide sulfureux ; dans ce dernier cas, on doit employer SO^4H^2, au lieu d'HCl, pour faire l'attaque.

Toute l'exactitude de ce procédé repose sur la sensibilité des indicateurs employés ; dans quelques cas, on peut rendre cette exactitude plus grande en prenant une proportion assez considérable de l'échantillon à analyser ; pour la détermination des carbonates dans le borax, dans la magnésie calcinée, dans la chaux, etc., par exemple, on peut prendre 100 gr. de l'un ou l'autre de ces corps ; on augmente alors le volume de la fiole A, et l'on diminue celui de la fiole B. H. C.

Indice d'iode de l'essence de rose. — MM. HUDSON COX et W. SIMMONS (*Pharmaceutical journal*, 1904, I, p. 861). — L'essai de 20 échantillons d'essence de rose provenant des années de 1896 à 1903 a permis aux auteurs de fixer l'indice d'iode de ce produit, en même temps que d'autres constantes :

Densité : de 0,8512 à 0.8587.
Rotation à 30 (tube 100 mm.) : de — 2°,7′ à — 2°,45′.
Saponification : de 7,5 à 15,5.
Point de solidification : de 20 degrés 3 à 21 degrés 0.
Indice d'iode : de 187 à 193. A. D

BIBLIOGRAPHIE

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Méthodes d'analyses chimiques appliquées à l'industrie), par le Dr G. Lunge, professeur à l'Ecole polytechnique de Zurich, t. I, un volume de 953 pages, avec 180 figures intercalées dans le texte. Nouvelle édition revue et augmentée. (Berlin, 1904, Jules Springer. Prix : 20 marks broché).

L'ouvrage du savant professeur, paru en 3 volumes en 1899-1900, dont nous avons rendu compte en son temps (V. *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 391, et 1900, p. 118 et 435), est déjà épuisé depuis quelques temps, et nous avons devant nous le premier volume de la nouvelle édition, dont le texte a été remanié par les soins de l'auteur et de ses savants collaborateurs, afin de tenir compte des récents progrès réalisés par l'industrie et par la science. C'est ainsi que ce volume contient environ 150 pages de plus que la précédente édition, et le nombre des figures est monté de 146 à 180.

Comme dans la précédente édition, le premier volume traite de la prise d'échantillons, des instruments et ustensiles de laboratoire, de l'analyse des gaz et des combustibles, des produits de la grosse industrie chimique, des sels de potasse, des cyanures, grès, verres, etc., de l'air, de l'eau potable et industrielle, des eaux résiduaires, des terres arables, etc. Les nombreux tableaux dispersés dans le texte, sont reproduits de nouveau, tirés sur un seul côté, à la fin de l'ouvrage, ce qui permet de les détacher et de les coller sur un carton.

Le grand succès de la précédente édition tient, non-seulement de la compétence bien connue de l'auteur, mais surtout de la façon originale et éminemment pratique dont chacun des chapitres est traité par un chimiste spécialiste d'une industrie déterminée. Dans la nouvelle édition, rien n'a été négligé par l'auteur sous ce rapport, comme sous bien d'autres. Nous espérons que le succès de la nouvelle édition dépassera encore celui de la précédente, à la grande satisfaction de l'éditeur, qui a apporté des soins recherchés dans l'exécution matérielle de l'impression et des gravures.

D. Sidersky.

Les Nouveautés chimiques pour 1904, par C. Poulenc, docteur ès sciences, 1 vol. in 8 de 352 pages, avec 185 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix : 4 fr. — M. Poulenc a conservé, dans cette nouvelle édition, le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre, sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Il a ouvert, cette année, dans ce chapitre, une subdivision pour les appareils à liquéfier les gaz, entièrement remplie par les ingénieux dispositifs dus à M. Olszewski, destinés à la liquéfaction de l'air et de l'hydrogène, qui rendent les opérations de ce genre de plus en plus pratiques, tout en donnant des rendements que nous n'avions pas coutume de voir jusqu'à ce jour.

Dans le second chapitre, se trouvent réunis tous les appareils de manipulations chimiques proprement dites et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. Parmi les appareils à préparer et à purifier les gaz, on trouvera mentionné tout spécialement le nouvel appareil de M. Moissan, destiné à préparer les gaz dans un très grand état de pureté, et qui emploie, pour cette purification, les basses températures données par l'air, l'acide carbonique ou l'oxygène liquide, etc.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. A signaler l'appareil si pratique de M. F. Jean, qui permet de déterminer l'oxyde de carbone et l'acide carbonique dans les enceintes habitées, et cela dans le but d'éviter les intoxications dues à ces gaz si redoutés. On trouve, dans la subdivision traitant des appareils destinés à la recherche de l'arsenic, mentionné l'appareil de M. Ed. Bonjean s'appliquant à la recherche de ce métalloïde dans les produits pharmaceutiques, et celui de M. G. Bertrand imaginé pour faire cette recherche jusque dans les tissus animaux. Parmi les appareils destinés à l'analyse des substances alimentaires, on remarque celui de M. Fouard, permettant le dosage rapide du beurre dans le lait, et le gliadimètre de M. Fleurent pour la détermination de la valeur boulangère des farines.

Dans le cinquième et dernier chapitre, sont classés les appareils intéressant la bactériologie.

Abrégé de la chimie des parfums, par Jeancard et Satie, 1 vol. de 190 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — La première partie de ce manuel est consacrée aux méthodes analytiques ; les auteurs y décrivent sommairement, mais cependant avec tous les détails suffisants, les méthodes d'analyse susceptibles d'être employées dans l'étude des parfums.

Dans la deuxième partie, les auteurs étudient les constituants des parfums. Dans cette étude, les corps sont groupés d'après leur fonction chimique, et, dans une série de tableaux, se trouvent réunies les différentes constantes des corps envisagés. Chaque groupement est précédé des réactions générales de la fonction et de la manière de la caractériser.

La troisième partie comprend l'étude des essences, classées par ordre alphabétique, ordre le plus convenable pour un aide-mémoire. Pour chaque essence, on trouve des renseignements sur la famille botanique, le procédé d'extraction à employer, le rendement, les constituants avec leurs proportions, et enfin les constantes physiques et chimiques.

L'emploi de chiffres précis, pour indiquer la viscosité et la solubilité dans l'alcool dilué des essences et des constituants, est certainement une innovation importante, qu'il était bon de signaler.

MM. P. Jeancard et C. Satie, par leur situation dans une importante usine de matières premières de parfumerie, ainsi que par leurs publications antérieures sur les essences, étaient tout désignés pour écrire un livre aussi utile. Il était difficile de condenser avec plus de clarté et en un nombre aussi restreint de pages autant de renseignements théoriques et pratiques.

Le lait, sa composition, son analyse, son contrôle, par L. Albespy. — 1 vol. de 118 pages (Carrère, éditeur, à Rodez, et Librairie Amat, 11, rue Cassette, Paris). — Ce petit volume est destiné principalement aux personnes qui s'adonnent à l'industrie laitière et qui veulent se rendre compte de la nature du lait qu'elles emploient. Aussi l'auteur y décrit-il surtout les méthodes susceptibles d'être facilement mises en pratique pour ce contrôle.

Détermination quantitative du fluor par perte de poids, par Ramon Llord y Gamboa, de Madrid. — On trouve dans cette brochure tous les détails du procédé que nous avons fait connaître dans l'analyse publiée ci-dessus page 353.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Comité technique d'œnologie — Voici les conclusions qui ont été adoptées par le Comité technique d'œnologie :

Répression des fraudes. — A la suite du rapport de M. Havy, le Comité est d'avis :

1° Que les échantillons de vins suspects saisis administrativement soient envoyés aux stations œnologiques situées à proximité des lieux d'origine, ou, à défaut, à tout laboratoire officiel le plus voisin du lieu d'origine ;

2° Qu'il soit adjoint à ces laboratoires un Comité de dégustation, dont les membres, désignés par le préfet, sur la présentation des Chambres de commerce, seront choisis parmi les négociants et les producteurs, et dont les rapports seront joints à ceux du directeur de la station ou du laboratoire ;

3° Que des Comités de dégustation fonctionnent également auprès des laboratoires du Ministère des finances pour les vins importés et reconnus suspects par ces laboratoires ;

4° Que l'obligation soit imposée aux viticulteurs de déclarer, chaque année, à l'époque de la récolte, les quantités exactes de vin qu'ils auront récoltées, sans contrôle de la Régie, mais avec affichage des déclarations à la porte de la mairie de chaque commune ;

5° Que, pour faciliter le contrôle de la sortie des vins de chez le producteur, la Régie soit tenue, dans chaque commune, d'afficher, chaque semaine, à jour fixé, à la porte de la recette buraliste ou de la mairie, les déclarations de sortie faites dans la huitaine écoulée, avec l'indication du nom de chaque récoltant de chez qui les boissons sont sorties et des quantités enlevées. Ce relevé devra comporter une colonne rappelant les quantités sorties antérieurement. Les récoltants ne devront prendre des titres de mouvement que dans les communes desquelles dépendent leurs caves. Cette publicité ne s'étendra pas aux négociants soumis à l'exercice ;

6° Que, dans le cas où, à la sortie de chez le producteur, les soumissions de Régie ne seraient pas signées par le producteur ou son repré-

sentant autorisé, elles portent au dos une déclaration signée du producteur ou de son représentant autorisé et certifiant la quantité enlevée de sa cave;

7° Que, pour l'année courante, M. le Ministre des finances veuille bien faire établir, au 31 août prochain, par la Régie, le relevé des quantités sorties de chez les récoltants et que ce tableau soit affiché dans les communes respectives desdits récoltants;

8° Que, par extension des dispositions de l'article 8 de la loi du 17 décembre 1897, il soit apposé, en cours de route, par les soins de l'administration, au moins un visa sur les acquits;

9° Que tous les négociants en gros et demi-gros établis dans Paris soient obligés de réintégrer les entrepôts ou qu'ils soient soumis à une surveillance particulière;

10° Que, pour qu'un frein soit mis, dès maintenant, à ces fraudes, en attendant la réalisation de ce vœu et ses conséquences, M. le Ministre de la justice recommande aux parquets l'application des lois actuelles contre les mouilleurs et en général contre tous ceux qui se livrent à une fraude quelconque des vins;

11° Que, dans le but d'empêcher la fabrication clandestine d'alcool et le mouillage qui en est la conséquence, il convient de rappeler les dispositions du deuxième paragraphe de l'article 9 de la loi du 29 décembre 1900, ainsi conçu :

« Nul ne peut, en vue de la distillation, préparer des macérations de grains, de matières farineuses ou amylacées, ou mettre en fermentation des matières sucrées, ni procéder à aucune opération chimique ayant pour conséquence directe ou indirecte une production d'alcool, sans en avoir fait préalablement la déclaration au bureau de la Régie. Des décrets en forme de règlements d'administration publique détermineront, suivant la nature des industries, le délai dans lequel cette déclaration doit être effectuée »;

12° Que les dispositions de cet article soient sévèrement appliquées dans l'intérieur de Paris, alors même que ces préparations, fermentations ou opérations, n'auraient pas eu lieu en vue de la distillation;

13° Que, pour permettre aux experts d'étayer solidement leurs conclusions et d'obtenir une répression efficace des fraudes, une distinction soit établie entre les vins de coupage et les vins mis en vente avec l'indication d'origine, et qu'une réglementation des vins de coupage établisse une composition minima pour ces vins. Cette composition minima serait la suivante :

	Vins rouges.	Vins blancs.
	—	—
Degré alcoolique....	9 degrés	8 degrés 5
Somme alcool-acide	14	13,5
Rapport alcool-extrait réduit.	4,5	6,5
Extrait sec réduit...	17 gr.	14 gr.

Qu'en outre, pour établir l'identité et la loyauté des vins vendus en nature, il soit fait appel au concours des stations œnologiques assistées de Comités de dégustation;

Qu'enfin, une distinction soit faite dans l'application des pénalités : pénalités de simple police, quand il s'agira de contraventions au règlement établissant la composition minima des vins de coupage; pénali-

tés correctionnelles et très fortes amendes, lorsqu'il sera prouvé qu'il y a eu mouillage ou fraude.

Il reste bien entendu qu'un ensemble de vins de la même contrée aura tous les droits à conserver la qualification de vin d'origine et ne sera pas astreint à présenter la composition minima exigée pour les vins de coupage.

Acide sulfureux dans les vins. — M. Carles, rapporteur, conclut ainsi :

Il convient d'adopter, comme limite maxima de la teneur en acide sulfureux, pour tous les vins du vignoble français, au moment où ils sont livrés à la consommation, la dose de 400 milligr. d'acide sulfureux total par litre, dosé par la méthode de Haas et avec une tolérance de 10 p. 100.

Teneur en non-alcool des eaux-de-vie de vin. — Voici les conclusions du rapport de M. X. Rocques :

La teneur en non-alcool des eaux-de-vie de vin varie entre des limites très étendues, suivant le mode de distillation qui a été employé pour les préparer. Il ne paraît donc pas possible de fixer des limites précises maxima et minima au coefficient non-alcool des eaux-de-vie de vins.

Indépendamment du coefficient non-alcool, il y a lieu de tenir compte de l'ensemble des résultats de l'analyse, c'est-à-dire des proportions des différentes substances volatiles et des rapports que ces substances présentent entre elles.

De plus, l'analyse chimique devra toujours être complétée par la dégustation.

Nomination. — M. Jablin-Gonnet, secrétaire du Syndicat des chimistes, a été nommé Conseiller du commerce extérieur. Nous lui adressons nos bien sincères félicitations au sujet de cette nomination.

ERRATUM

Dans l'article intitulé : *Dosage de l'alcool dans les solutions très diluées*, qui a paru dans le numéro du 15 juillet 1904 (page 259), à la 7e ligne du 4e paragraphe, au lieu de : *Mais il ne s'explique pas l'influence...*, lire : *Mais il ne s'explique pas sur l'influence...*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les différentes méthodes de titrage de la solution de permanganate de potasse (1),

Par MM. H. Cantoni et M. Basadonna.

Nous avons réuni dans cet article les résultats que nous avons obtenus en titrant une solution de permanganate de potasse par les différentes méthodes indiquées dans les traités de volumétrie. Nous les avons comparés au titre de la solution de permanganate obtenu par du fer pur préparé électrolytiquement.

Les méthodes en usage pour la détermination du titre de la solution de permanganate de potasse décrites sont les suivantes : 1° par le fil de fer ; 2° par l'acide oxalique ; 3° par le sel de Mohr ; 4° par iodométrie.

1° *Détermination par le fil de fer.* — On emploie le fil de clavecin bien nettoyé au papier de verre ; on en dissout de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 dans 20 à 30 cc. de SO^4H^2 au 1/5 dans un petit ballon muni d'une soupape Bunsen ; la solution obtenue contient des traces de sulfate ferrique, qui proviennent probablement de la présence de composés oxygénés de l'azote que peut contenir SO^4H^2. En opérant la dissolution dans un courant d'acide carbonique, on empêche l'oxydation par l'air, mais on n'évite pas l'inconvénient que nous venons de signaler. Le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats est celui qui consiste à dissoudre le fer dans un petit ballon ouvert et à réduire, à l'aide de quelques parcelles de zinc chimiquement pur, le sulfate ferrique qui aurait pu se former.

Pour déceler les traces de sulfate ferrique, nous avons employé le sulfocyanure de potassium, préalablement acidifié avec SO^4H^2 et réduit par le zinc. La coloration rose était beaucoup plus intense avec les solutions obtenues directement à l'état de sulfate ferreux que dans celles obtenues par réduction.

Le fil de clavecin contient toujours des impuretés (carbone, manganèse, cuivre, etc.) en quantité variable, en général 0,45 p. 100, et la solution laisse toujours un résidu de carbone, qui agit non-seulement comme réducteur, mais aussi comme récepteur. Les corps récepteurs sont ceux qui sont oxydés par les oxydes primaires et qui, dans les mêmes conditions, ne sont pas

(1) Résumé d'un travail fait au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève sous la direction de M. le professeur Duparc.

attaqués par le permanganate de potasse. Les oxydes primaires (FeO^2, Fe^2O^5, FeO^3) se forment dans l'oxydation des sels ferreux par le permanganate de potasse (1).

En outre, le fil de clavecin n'est pas homogène, sa teneur variant, suivant les morceaux, de 99,2 à 99,9 p. 100; de plus, les travaux de A. Skrabal (2) démontrent que, si l'on voulait fixer le titre d'une solution de permanganate de potasse par le fil de clavecin, il ne faudrait pas prendre comme base, dans le cas de titrage direct, la quantité réelle de fer indiquée par l'analyse, car, pendant la dissolution, il se forme des substances oxydables provenant des impuretés; ces substances, particulièrement celle qui provient du carbure, agissent comme récepteurs et sont énergiquement oxydées par le sel d'oxyde primaire.

Par conséquent, la méthode de fixation du titre de la solution de permanganate de potasse par le fil de clavecin, ne peut donner des résultats concordants et exacts. Voici ceux que nous avons obtenus, en opérant toujours dans les mêmes conditions et en dissolvant les morceaux de fil de clavecin dans des ballons munis de soupapes Bunsen :

Fer.	Permanganate de potasse.	Titre en oxygène.	Titre en permanganate de potasse.
0gr. 1090*	12cc. 2	0.00128314	0.00506837
0gr. 1004*	11cc. 3	0.00127604	0.00504031
0gr. 1090*	12cc. 3	0.00127269	0.00502716
0gr. 1174	13cc. 3	0.00126772	0.00500747
0gr. 1076	12cc. 2	0.00126665	0.00500327
0gr. 1096*	12cc. 5	0.00125921	0.00497390
0gr. 1508	17cc. 2	0.00125915	0.00497364

Des différences de

0.00002399 en oxygène actif

et de

0.00009473 en permanganate de potasse

sont appréciables lorsqu'il s'agit du titre d'une solution.

Pour démontrer la non-homogénéité du fil de clavecin, nous avons fait les quatre essais marqués d'une (*) dans le tableau précédent. Les différences entre les titres sont de :

0.00002393 en oxygène actif

et de

0.00009447 en permanganate de potasse.

(1) A. Skrabal, *Zeits. für analyt. Chemie*, 1903, p. 359.
(2) *Loco citato*.

Pour éliminer l'inconvénient que présente le manque d'homogénéité du fil de clavecin, nous avons fait des essais sur 3 mètres de fil coupé en menus morceaux de 2 à 3 millimètres, que nous avons bien mélangés.

Les résultats sont plus concordants ; nous obtenons, en effet :

Fer.	Permanganate de potasse.	Titre en oxygène.	Titre en permanganate de potasse.
0gr. 1160	13cc. 1	0.00127170	0.00502329
0gr. 1102	12cc. 5	0.00126638	0.00500119
0gr. 1128	12cc 8	0.00126563	0.00499920
0gr. 1116	12cc. 7	0.00126200	0.00498490

Les différences observées entre les titres obtenus par des essais faits avec quatre morceaux pris sur 100 centimètres de fil sont beaucoup plus grandes que celles observées entre les titres trouvés en opérant sur 300 centimètres coupés en menus morceaux et mélangés. Voici la valeur de ces différences :

	en oxygène actif.	en permanganate de potasse.
1er cas	0.00002393	0.00009447
2e cas	0.00000970	0.00003839

Nous avons fait d'autres essais en dissolvant environ 3 gr. de fil de clavecin dans SO^4H^2 et portant le volume à 1.000 cc. ; nous avons filtré la solution, afin de la débarrasser des matières insolubles.

Les différentes prises furent réduites par le zinc. Nous avons employé, pour chaque détermination, 40 cc. de solution, qui correspondaient toujours à 12 cc. 9 de la solution de permanganate de potasse.

Pour 40 cc. d'une solution de même teneur, mais qui n'avait pas été filtrée, nous avons employé un nombre de cc. de solution de permanganate de potasse oscillant entre 12 cc. 8 et 12 cc. 9. Ces différences proviennent sans doute de la présence de carbone.

La détermination du titre de la solution de permanganate de potasse par des prises faites sur une solution de fer réduites par le zinc donne des résultats concordants et généralement un peu faibles, mais il faut auparavant déterminer la teneur en fer de la solution, par l'analyse gravimétrique, opération longue et ennuyeuse, qui rend peu pratique la méthode.

La teneur de notre solution a été déterminée par une analyse

gravimétrique exécutée complètement dans des récipients en platine, afin d'éviter les erreurs connues, occasionnées par la silice provenant de l'attaque des vases en verre.

Nous avons, enfin, fait des essais avec du fer pur, qu'on peut facilement obtenir par électrolyse d'après la méthode Classen, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Fer.	Permanganate de potasse.	Titre en oxygène.	Titre en permanganate de potasse.
0gr.1260	14cc.3	0.00125874	0.00497202
0gr.1533	17cc.5	0.00125823	0.00497002
0gr.1612	18cc.4	0.00125822	0.00496991
0gr.1419	16cc.2	0.00125819	0.00496984

Les différences entre les titres ne sont plus ici que de

0.00000055 en oxygène

et de

0.000002185 en permanganate de potasse,

et, si nous laissons de côté le premier résultat, qui paraît un peu fort, les différences se réduisent à

0.00000004 en oxygène

et

0.000000179 en permanganate de potasse.

Nous considérons ces résultats comme étant les meilleurs et pouvant nous servir de base pour les autres déterminations.

Nous avons accepté, par conséquent, comme titre de notre solution de permanganate de potasse, les valeurs suivantes :

Titre en oxygène actif.	0.00125821
Titre en permanganate de potasse.	0.00496992

Nous avons, en outre, déterminé comment une solution de sel ferreux, exposée à l'air, s'oxyde en fonction du temps.

Nous nous sommes placés, pour cela, dans les conditions habituelles d'une analyse volumétrique ; nous avons pris quelques cc. d'une solution de fer dans SO^4H^2, qu'on a réduite par le zinc et qu'on a laissée à l'air, pendant des temps variables, dans des becherglas de dimensions égales et avec une même quantité de liquide.

Pendant le temps employé pour effectuer un titrage, l'oxydation est pour ainsi dire nulle, ce qui montre qu'il est inutile de prendre des précautions.

A froid, les différences, après un intervalle de 15 heures,

étaient à peine de 0cc.5 d'une solution de permanganate de potasse obtenue en diluant au dixième notre solution ordinaire.

A chaud, l'oxydation se fait plus facilement, mais moins rapidement qu'on ne pourrait le croire. Au bout de 7 heures, les différences étaient de 0cc. 9, correspondant à environ 2 gouttes de notre solution de permanganate de potasse.

2° *Détermination par l'acide oxalique.* — Nous avons employé, pour nos essais, de l'acide oxalique purifié par cristallisations successives d'après la méthode Maumené (1), préalablement desséché entre deux feuilles de papier à filtrer, et nous en avons fait une solution titrée directement par pesées. Cette méthode est inexacte à cause de l'eau d'interposition que peuvent retenir les cristaux, mais nous l'avons préférée à la méthode indirecte, titrage de la solution d'acide oxalique par acidimétrie, qui comporte un trop grand nombre d'opérations pouvant entraîner des erreurs.

Le titre de notre solution de permanganate de potasse, déterminé par l'acide oxalique, nous a donné des résultats parfaitement concordants, mais un peu forts. Il était de

0.00126753 en oxygène actif

et de

0.00500096 en permanganate de potasse.

L'emploi de l'acide oxalique anhydre, proposé par Hampe, n'est nullement avantageux, car il est très hygroscopique et difficile à peser.

Nous avons fait quelques essais avec de l'oxalate de plomb, qu'on peut facilement obtenir pur et peser très exactement, qui n'est pas hygroscopique et qui ne contient pas d'eau de cristallisation ; les résultats obtenus ont été beaucoup trop faibles ; cela provient sans doute du sulfate de plomb formé, qui doit retenir de petites quantités d'oxalate.

M. Rüst (2) a obtenu de très bons résultats en titrant la solution de permanganate de potasse par l'oxalate de manganèse, sel de composition constante, cristallisant avec deux molécules d'eau, qu'il ne perd pas même dans un dessiccateur à SO^4H^2.

Détermination du titre par le sel de Mohr. — L'emploi du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, recommandé par

(1) *Comptes rendu de l'Académie des sciences*, t. LVIII.
(2) *Zeits. für analyt. Chemie*, 1902, p. 606.

Mohr (1), à la place du fil de clavecin et de l'acide oxalique, nous a donné les résultats suivants :

Sel de Mohr.	Permanganate de potasse.	Titre en oxygène.	Titre en permanganate de potasse.
0gr. 9927	15cc. 7	0.00129038	0.00509700
0gr. 9962	16cc. 2	0.00126141	0.00498257
1gr. 0502	17cc. 0	0.00126073	0.00497999
1gr. 0562	17cc. 1	0.00126054	0.00497908

qui, comme on le voit, donnent des différences de

0.00002974 en oxygène actif

et de

0.00011792 en permanganate de potasse

et sont, en outre, trop forts.

Détermination du titre par iodométrie. — Ce procédé a été recommandé par J. Volhard. Dans un mélange d'iodure de potassium et d'HCl pur et exempt de chlore, on laisse tomber, en agitant continuellement, un volume connu de la solution de permanganate de potasse à titrer.

Ce dernier, en présence d'HCl, dégage du chlore, qui déplace l'iode de l'iodure de potassium ; l'iode se dissout dans l'excès d'iodure, et on le détermine par une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Nous avons employé une solution d'iode titrée par le bichromate de potassium cristallisé et fondu, et nous avons trouvé, comme titre de la solution de permanganate de potasse :

0.00125596 en oxygène

et

0.00496219 en permanganate de potasse.

Tous les résultats étaient parfaitement concordants. Comme on le voit, le titre obtenu est celui qui se rapproche le plus de ceux obtenus par électrolyse.

Il résulte de nos observations que les différentes méthodes en usage, pour la détermination du titre de la solution de permanganate de potasse, ne sont pas, en général, d'une très grande exactitude.

Le procédé par le fil de clavecin, qui est d'une manipulation facile, n'est pas recommandable, à cause de l'impossibilité de se

(1) *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées*, 1888, p. 192.

procurer dans le commerce du fil de fer parfaitement pur ; pour les cas où une très grande précision n'est pas nécessaire, nous conseillons l'emploi du fil coupé en menus morceaux mélangés, pourvu qu'on prenne une assez grande longueur et que les morceaux soient extrêmement petits. Il faudra cependant déterminer la teneur du mélange par une analyse gravimétrique.

Si l'on désire avoir un titre exact, il faut employer du fer pur, qu'on peut facilement obtenir par électrolyse d'après la méthode Classen

Le procédé par l'acide oxalique donne des résultats parfaitement concordants, mais généralement trop forts, à cause de l'eau d'interposition que les cristaux d'acide oxalique peuvent retenir.

La méthode par le sel de Mohr donne des résultats plus discordants. Cela provient de ce qu'il est assez difficile d'obtenir du sel de Mohr parfaitement pur, à cause des sulfates de potassium, de magnésium, de zinc, etc. isomorphes du sulfate d'ammonium. En outre, le sel de Mohr, qui cristallise avec 6 molécules d'eau, présente, comme tous les sels hydratés, l'inconvénient de pouvoir retenir de l'eau d'interposition. En outre, s'il est préparé depuis longtemps, il peut s'oxyder sensiblement.

Par contre, la méthode de titrage par iodométrie est celle que nous conseillons pour le cas où l'on ne disposerait pas d'appareils à électrolyse.

Le titre de la solution d'iode pouvant être déterminé d'une façon précise par le bichromate de potasse, et le dégagement de chlore par HCl et le permanganate de potasse étant quantitatif, on conçoit que cette méthode permette d'obtenir de bons résultats.

Réaction colorée du tungstène,

Par M. C. Frabot.

Dans des recherches effectuées sur l'acide urique, j'avais constaté que, si l'on ajoute à de l'hydrate tungstique (WO^3H^2O), ou au réactif phosphotungstique de Moreigne (1), quelques gouttes d'une solution d'acide urique, puis de la lessive de soude, il se produit une magnifique coloration bleue, analogue à celle de la liqueur de Fehling.

(1) Pour préparer ce réactif, on prend 20 gr. de tungstate de soude pur et cristallisé, qu'on additionne de 10 gr. d'acide phosphorique de densité 1,13 et de 100 gr. d'eau distillée ; on fait bouillir pendant 20 minutes, en remplaçant l'eau évaporée ; la liqueur étant devenue alcaline, on l'acidule nettement avec HCl.

J'appris plus tard que le Dr Riegler, dans un travail analysé dans le numéro des *Annales de chimie annalytique* de mai 1902, avait constaté la même réaction avec l'acide phosphomolybdique.

Des expériences auxquelles je me suis livré, il semble résulter que, pour des poids égaux d'acide urique, la coloration obtenue est plus intense avec l'hydrate tungstique ou l'acide phosphotungstique qu'avec les composés correspondants du molybdène. On peut sans difficulté caractériser l'acide urique dans une solution à 1/100.000.

L'explication rationnelle de cette réaction me semble donnée par la formation d'oxydes intermédiaires bleus de tungstène ou de molybdène (W^2O^5 ou Mo^2O^5) résultant de l'action réductrice de l'acide urique.

J'ai pensé que cette réaction, qui, d'après le Dr Riegler, peut servir à caractériser l'acide urique ou certains uréides dans un liquide, puisque des traces d'urine donnent encore une coloration franche, pouvait être appliquée à la recherche du tungstène dans les minerais ou dans les produits métallurgiques, tels que les aciers ou les ferro-tungstène.

Le tungstène, amené à l'état d'acide tungstique par calcination lente au contact de l'air, reste comme résidu après élimination des autres éléments, soit libre, soit mélangé avec une quantité de silice plus ou moins considérable ; le résidu encore humide, contenant le tungstène à l'état d'hydrate tungstique, additionné d'acide urique (en cristaux plutôt qu'en solution), puis d'une ou deux gouttes de lessive de soude, se colore en bleu plus ou moins intense, suivant la teneur en tungstène.

On peut ainsi caractériser, dans le résidu, même en présence d'une quantité notable de silice, des traces de tungstène.

La présence du molybdène, qui est doué de propriétés analogues, n'est pas à redouter, attendu que cet élément peut toujours être séparé du tungstène avant la caractérisation de ce dernier.

Observation sur les procédés généralement employés pour la défécation de l'urine avant le dosage de l'urée,

Par M. C. Frabot.

L'hydrate tungstique ou les acides phosphotungstique ou phosphomolybdique décelant d'une façon remarquable la présence de l'acide urique, nous avons songé à vérifier si les procédés de défécation généralement employés pour le dosage de l'urée (acé-

tate neutre de plomb, réactif phosphotungstique de Moreigne) donnent des résultats satisfaisants. Dans le liquide provenant de la défécation par l'acétate neutre de plomb, nous avons, après élimination de l'excès de réactif, ajouté quelques gouttes de réactif phosphotungstique ou une petite quantité d'hydrate tungstique, puis quelques gouttes de lessive de soude ; il s'est produit la coloration bleue caractéristique.

En opérant de la même façon avec l'urine déféquée par le procédé Moreigne, on obtient également une magnifique coloration bleue. Dans ce cas, l'addition d'acide phosphotungstique n'est pas nécessaire, puisque la liqueur contient toujours une quantité suffisante de réactif.

Il semble donc résulter de ces observations que les procédés habituellement employés pour le dosage de l'urée sont insuffisants pour précipiter complètement l'acide urique.

Sur un prétendu succédané du poivre,

Par M. Eugène Collin.

A cause de l'importance de sa consommation et de l'énormité des droits dont il est frappé par les tarifs douaniers, à son entrée en France, le poivre a toujours été l'un des condiments les plus directement visés par les falsificateurs. Grâce à la surveillance active exercée par le Laboratoire municipal de Paris, le zèle des fraudeurs qui s'attachaient à adultérer ce produit semblait bien calmé ; mais cette trêve, dont la durée même commençait à étonner les experts de nos tribunaux, ne pouvait se prolonger indéfiniment et semble aujourd'hui terminée, si j'en juge par les divers échantillons qui m'ont été soumis d'une substance introduite récemment sur le marché français, comme succédané du poivre, mais destinée, en réalité, à falsifier la plus précieuse de nos épices. Les différents spécimens qui m'ont été fournis, la lecture des brochures et prospectus destinés à stimuler la vente si rémunératrice de ce produit, les diverses formes sous lesquelles il est présenté, enfin les indications que j'ai recueillies de divers côtés ne laissent aucun doute sur l'usage auquel il est destiné.

Ce prétendu succédané du poivre est une graine désignée par ses propagateurs sous le nom fantaisiste d'*Erviop*, qui n'est autre que l'anagramme du mot français *poivre*. Il est offert à l'état entier et à l'état pulvérisé ; la forme pulvérulente comprend deux marques différentes, dont l'une imite le poivre blanc

pulvérisé, tandis que l'autre ressemble exactement à la poudre de poivre noir.

La graine d'Erviop est présentée, tantôt comme originaire du Japon, tantôt comme provenant du Laos, fournie par une plante très voisine de la famille des Pipéritées et présentant, dans sa composition chimique aussi bien que dans ses propriétés physiologiques, la plus grande analogie avec le fruit du poivrier.

Les recherches qui ont été faites sur ma demande au Jardin colonial de Nogent-sur-Marne et au Musée de l'Institut colonial de Marseille, établissent nettement que ce produit ne figure pas dans les collections si complètes des substances utiles du Laos que ces deux établissements possèdent. Cette provenance de pays lointains ou agités par des événements tragiques dont on ne peut prévoir la durée, semble invoquée uniquement pour justifier le prix extrêmement élevé (230 francs les 100 kilos) auquel cette marchandise est offerte, bien que ce prix soit moitié moins élevé que celui du poivre.

L'examen approfondi de ce succédané du poivre m'a fourni les résultats suivants :

Caractères extérieurs. — La graine d'Erviop desséchée est un peu moins grosse que le fruit du poivre ; elle est plus uniforme dans ses dimensions, qui varient entre 1.5 et 2 millimètres de diamètre ; elle est très *rarement arrondie, plus souvent anguleuse,* de *forme pyramidale* ou *obconique.* Sa surface extérieure, qui a une teinte grisâtre, gris-brun ou gris-noirâtre, est *exceptionnellement lisse,* mais à peu près *constamment mate* et marquée de rides moins saillantes, plus fines et *plus irrégulières* que celles qu'on observe sur le poivre noir ; l'espace circonscrit entre ces rides s'étend souvent d'un pôle à l'autre de la graine et embrasse parfois le tiers de sa surface. Cette graine est, en général, entièrement recouverte de son tégument séminal : celui-ci paraît assez adhérent à l'amande et ne s'en sépare pas par le frottement des doigts ou de la main ; il se détache plus facilement de l'amande lorsqu'on coupe les graines avec un couteau. Si l'on fait macérer cette graine pendant quelque temps dans l'eau froide, les rides qui existent à sa surface disparaissent complètement ; la graine qui a repris la forme qu'elle avait à l'état frais est pyramidale, arrondie sur les angles et à son sommet ; son tégument étant devenu lisse, on y distingue nettement, sur la base aplatie, une cicatrice allongée, qui représente le hile ; de cette cicatrice part un sillon qui longe un des côtés de la graine et représente le raphé ; du même point se détache, en sens con-

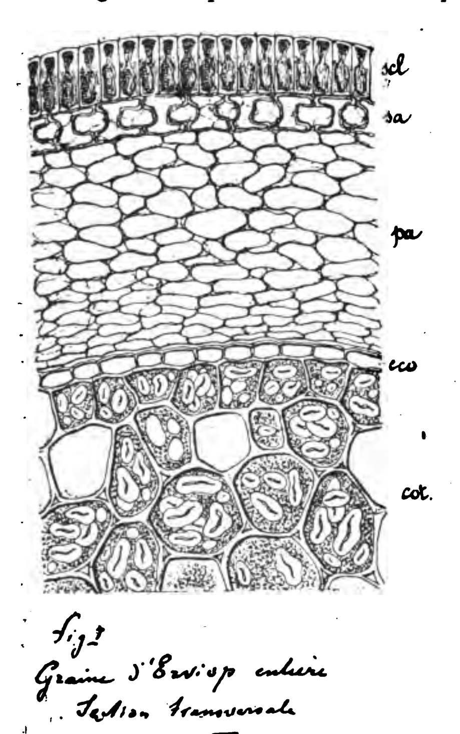
traire, une protubérance correspondant à la radicule. Après une courte immersion de la graine dans l'eau, le tégument séminal se déchire souvent et se détache facilement et d'une seule pièce de l'amande, qui présente, à sa surface, une teinte *blonde* ou *jaunâtre*, toute différente de la teinte grise qui caractérise le poivre blanc. En outre, le poivre blanc est toujours arrondi, monosperme, marqué de stries nombreuses qui s'étendent d'un pôle à l'autre du fruit et représentent les faisceaux fibro-vasculaires du mésocarpe, tandis que la graine en question, privée de son tégument séminal, est ovale, *aplatie, lisse* et *dépourvue de stries*; elle est composée de deux gros cotylédons, qui se détachent très facilement l'un de l'autre et sont séparés à leur base par une grosse radicule. Lorsqu'on gratte superficiellement cette amande, on n'y découvre pas, comme dans le poivre blanc, d'éléments scléreux ni le tégument brun et résistant qui représente l'endocarpe et l'enveloppe de la graine. Si l'on coupe transversalement l'amande qui nous occupe, celle-ci est *homogène dans sa composition* et *dans sa teinte*, tandis que la section transversale du poivre blanc permet de distinguer, dans le périsperme qui représente la partie féculente du fruit, deux zones concentriques de nuance différente. Frottée entre les doigts ou contusée dans un mortier, la graine examinée n'exhale *aucune odeur aromatique*. Lorsqu'on la mâche, elle laisse dans la bouche une saveur d'abord fade, qui rappelle celle de la légumine, mais qui est suivie d'un arrière-goût âcre, dont *l'intensité paraît assez variable*. Le principe âcre qui communique sa saveur à cette graine existe aussi bien dans le *tégument séminal que dans l'amande ; il est très soluble dans l'eau* et n'est pas par conséquent de nature résineuse : *les graines qui ont séjourné pendant quelque temps dans l'eau ont cédé à ce véhicule la plus grande partie de leur âcreté*. J'insiste spécialement sur cette particularité, qu'on n'observe généralement pas pour les substances *naturellement âcres*.

Si l'on incinère le tégument d'une dizaine de ces graines, on constate d'une façon très nette, dans les cendres, *les réactions des sels de fer*. J'indiquerai plus loin les déductions qu'on peut tirer de cette particularité.

L'examen et la comparaison de ces caractères extérieurs et organoleptiques indiquent déjà clairement que la graine dont il s'agit est toute différente du fruit des Pipéritées. L'étude de ses caractères anatomiques révèle positivement qu'elle est fournie par une plante de la famille des Légumineuses appartenant au genre *Pisum* ou *Lathyrus*.

Caractères anatomiques. — Examinée au microscope, la graine

d'Erviop présente, de dehors en dedans (fig. I), une assise scléreuse (*scl*), formée d'une seule rangée de cellules sclérenchymateuses, allongées radialement, disposées en forme de palissade, munies de parois épaisses et d'une cavité qui, d'abord assez large, s'étrangle à une petite distance de la périphérie et s'élargit dans la partie inférieure des cellules. La partie correspondant à cet étranglement se présente sous l'apparence d'une ligne plus claire. Vues de face, ces cellules (*scl'* fig. II) sont polygonales ou arrondies et présentent une cavité à contour irrégulier, dont la largeur et l'apparence varient avec les mouvements de la vis micrométrique et selon qu'elles se présentent sur leur face supérieure ou sur leur face inférieure :



cot. Cotylédon. — *eco*. Enveloppe des cotylédons. — *pa*, Couche parenchymateuse du tégument séminal. — *sa*, Couche de cellules en sablier. — *scl*, Couche scléreuse.

Une assise de cellules (*sa*), dites en *sablier* parce qu'elles sont élargies à leurs deux extrémités et étranglées dans leur partie médiane. Vues de face (*sa'* fig. 2) et agglomérées, ces cellules sont polygonales, munies de parois ponctuées ; elles sont caractérisées par la présence, dans leur partie médiane, d'un cercle ou d'une ellipse reproduisant la projection de leur partie étranglée et d'où partent des stries radiales plus ou moins apparentes. Lorsqu'elles sont désagrégées ou séparées les unes des autres, ces cellules en sablier présentent des formes très différentes, selon le sens dans lequel elles se présentent ; elles sont généralement plus élargies à l'une de leurs extrémités qu'à l'autre, ce qui contribue à leur donner parfois quelque ressemblance avec un champignon ;

Un parenchyme (*pa*) lâche dans sa partie extérieure, qui est for-

mée de cellules polygonales irrégulières, isodiamétriques, plus dense dans sa partie interne, qui est formée de cellules aplaties. Ce parenchyme ne contient ni cristaux, ni cellules résineuses, ni glandes oléifères ;

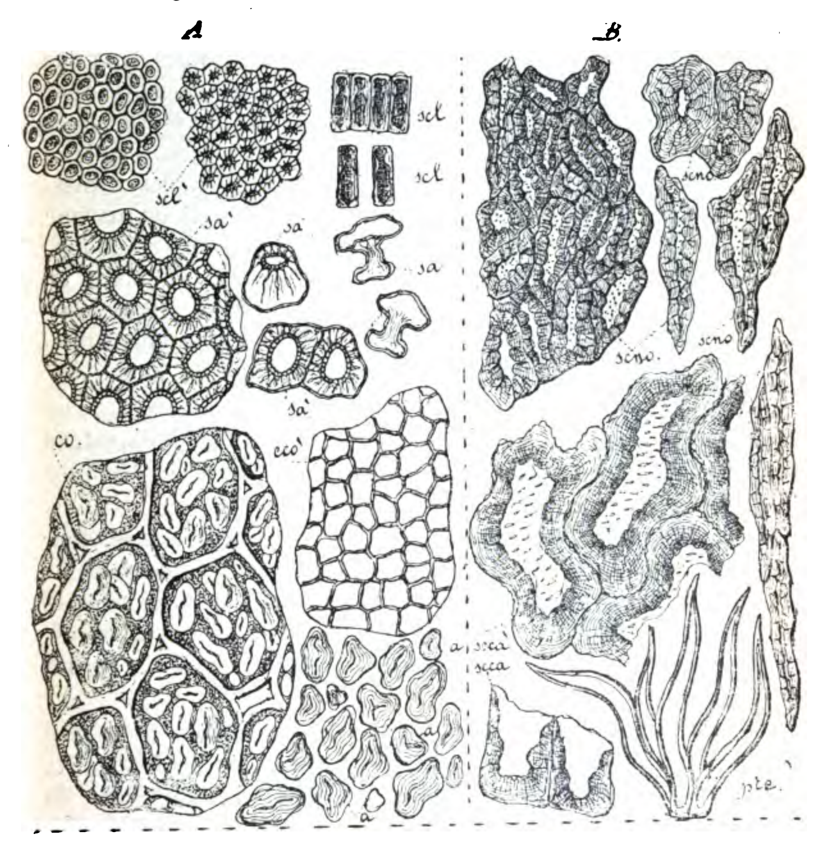


Fig. 2. -- Eléments anatomiques des poudres d'Erviop.

Partie A ou gauche de la figure. — *a*, Grains d'amidon de la graine d'Erviop — *co*, Débris des cotylédons. — *eco'*, Enveloppe des cotylédons vue de face. — *sa*, Cellules en sablier vues de profil. — *sa'*, Les mêmes, vues de face. — *scl*, Cellules scléreuses vues de profil. — *scl'*, Les mêmes, vues de face.

Partie B ou droite. — *scca*, Cellules scléreuses du tégument de la graine du Capsicum vue de profil, — *scca'*, Les mêmes, vues de face. — *scno*, Cellules scléreuses groupées et isolées de la poudre de noyaux d'olives. — *pte*, Poils étoilés.

Sous ces trois assises, qui représentent le tégument séminal de la graine, on observe : l'enveloppe des cotylédons (*eco*), formée d'une seule rangée de cellules rectangulaires ; vue de face, cette membrane (*eco'* fig. 2), qui se détache facilement après

immersion de la graine dans l'eau alcalinisée, se présente sous l'aspect de cellules irrégulières, quadrilatérales ou polygonales, munies de parois faiblement épaissies et légèrement colorées en brun;

Les cotylédons (*co*), formés d'un tissu de cellules polygonales qui sont remplies de gros grains d'amidon, disséminés dans une masse de matière amorphe ou finement granuleuse, constituée par de la légumine. Ces cellules sont munies de parois assez épaisses et sont séparées par des méats plus ou moins larges. L'amidon qu'elles contiennent se présente en gros grains simples, ovales, à contour rarement régulier, le plus souvent bosselé ou marqué de protubérances plus ou moins saillantes. Ces grains d'amidon, pourvus d'un hile allongé plus ou moins sineux, mesurent en moyenne 25 à 50 μ dans leur plus grand diamètre; ils présentent des stries concentriques, qu'on peut rendre plus apparentes au moyen de la solution d'acide chromique au 1/50.

Cette structure anatomique, toute différente de celle qu'on observe dans le poivre noir et dans le fruit des Pipériteés, est, au contraire, tout à fait caractéristique des graines de Légumineuses.

L'apparence extérieure des graines, leurs dimensions, leur forme, la comparaison de leurs caractères anatomiques, la forme et la grosseur des grains d'amidon contenus dans leurs cotylédons permettent de les identifier avec les graines d'un pois *Pisum*, très voisin de notre *Pisum sativum* ou d'une gesse (*Lathyrus*).

Si l'on pulvérise ces graines, on retrouve, dans la poudre obtenue, tous les éléments anatomiques que je viens de décrire, avec la disposition que j'ai reproduite dans la partie gauche de la figure II. En comparant cette figure avec celle qui, dans les ouvrages classiques, reproduit les éléments anatomiques de la poudre de poivre noir, on constate une différence absolue.

Outre la graine entière, qui est destinée à être mélangée en proportions plus ou moins notables avec le poivre noir entier, les propagateurs de l'Erviop ou nouveau succédané du poivre offrent à leurs clients deux poudres d'apparence différente, destinées à être introduites dans le poivre noir ou dans le poivre blanc pulvérisés. L'une de ces poudres serait, au dire des marchands, préparée avec les cotylédons seuls, tandis que l'autre serait confectionnée avec l'amande recouverte de son tégument séminal. Ces deux poudres reproduisent assez exactement l'apparence extérieure des poudres commerciales de poivre ; elles en

diffèrent toutefois par *l'absence de tout arome* et par leur *vertu fortement sternutatoire.*

Théoriquement, ces deux poudres ne devraient contenir que les éléments anatomiques reproduits dans la partie gauche de la figure II, mais l'examen microscopique démontre clairement qu'il n'en est pas ainsi et donne l'explication des procédés employés pour donner à la graine qui nous occupe l'âcreté que ne possèdent pas les graines de Légumineuses.

La poudre la plus pâle, qui est destinée à être substituée à la poudre de poivre blanc, contient bien tous les éléments de la graine d'Erviop entière ; les téguments de celle-ci y sont toutefois en proportion minime : en outre, les débris de ces téguments présentent deux teintes différentes ; les uns sont gris, tandis que les autres sont fortement colorés en brun. A côté de ces éléments tout à fait caractéristiques, on observe une grande quantité de cellules scléreuses, parfois isolées, plus souvent réunies en groupes assez volumineux et présentant les formes et les dimensions les plus variables. Ces cellules scléreuses ne sont autre chose que de la *poudre de noyaux d'olives*. A côté d'elles, on trouve les grosses cellules sinueuses, réfringentes, qui caractérisent la *couche sclérenchymateuse des semences de Capsicum* et, en outre, des débris d'un parenchyme dont la teinte verdâtre et toute spéciale est trop intense pour être naturelle. Ces éléments, colorés artificiellement, ont été introduits dans la poudre pâle, vraisemblablement pour lui donner la teinte grise que possède la poudre de poivre blanc.

La poudre d'Erviop n° 2, celle qui est destinée à être substituée à la poudre de poivre noir, est encore plus complexe dans sa composition. Les téguments séminaux y existent en proportion bien plus considérable que dans la précédente ; les débris de ces téguments affectent deux nuances différentes : les uns, assez pâles, ont une teinte grise ; les autres sont fortement colorés en brun ; les premiers doivent provenir de la graine telle qu'elle est récoltée ; les seconds sont fournis par des graines qui ont subi un traitement spécial. La poudre de semences de Capsicum et la poudre de noyaux d'olives existent dans cette poudre en proportion très notable, mélangées avec les débris des cotylédons. A côté de ces divers éléments, on observe d'autres matières étrangères de structure très nettement définie et toute différente, qui indiquent la nature complexe du mélange. Parmi ces éléments étrangers, je citerai notamment des poils étoilés, semblables à ceux qui existent sur les feuilles de Malvacées, d'Hamamélis et de Boldo, et un tégument séminal sclé-

reux, caractérisé par sa teinte d'un brun très foncé et ses cellules très sinueuses, toutes différentes des cellules scléreuses de la graine de Capsicum. Il m'a été impossible de déterminer l'origine botanique de ces éléments.

Les conclusions qui se dégagent de ces observations sont les suivantes :

1° *La graine présentée sous le nom d'Erviop, comme succédané du poivre, n'est autre qu'une graine de Légumineuse appartenant au genre Pisum* ou *Lathyrus.*

2° *Quelle que soit sa provenance, cette graine, qui est naturellement lisse et à peu près insipide, a subi divers traitements destinés à lui communiquer l'aspect ridé, la couleur noire et l'âcreté qui caractérisent le fruit du Poivrier.*

3° *La teinte noire de la graine d'Erviop a eté obtenue en faisant tremper cette graine pendant quelque temps dans de l'eau additionnée d'une faible proportion d'un sel de fer, qui, en réagissant sur le tannin contenu dans le tégument séminal des légumineuses, lui communique une teinte noirâtre. La présence du fer peut être nettement décelée en traitant les cendres de ce tégument par les réactifs ordinaires des sels de fer.*

4° *L'âcreté de ces graines, qui est purement artificielle, rappelle tout à fait celle des graines de Capsicum. Sa localisation dans le tégument séminal, aussi bien que dans l'amande, les variations qu'on observe dans son intensité, la facilité avec laquelle elle passe dans l'eau où l'on fait tremper ces graines indiquent que cette âcreté est artificielle et qu'elle a été communiquée aux semences en les faisant tremper dans une teinture concentrée de Capsicum ou dans une solution de Capsicine.*

5° *En faisant sécher au four ou au soleil la graine ainsi traitée, ses téguments, qui ont une consistance et une structure différentes, prennent un aspect ridé, qu'elles conservent tant qu'elles sont sèches, mais qui disparaît et redevient lisse après une nouvelle immersion dans l'eau. Ce dernier caractère étant inappréciable et n'étant plus indispensable pour les graines destinées à être réduites en poudre, les manipulateurs simplifient leurs opérations en mélangeant tout simplement de la poudre de graine de Capsicum à la poudre de graine d'Erviop pour lui donner de l'âcreté.*

6° *Les poudres vendues comme étant simplement le résultat de la pulvérisation des graines d'Erviop entières ou décortiquées ne sont que des mélanges plus ou moins complexes, dans lesquels on constate sûrement la présence d'une forte proportion de poudre de noyaux d'olives et de la poudre de graines de Capsicum. La première de ces poudres étrangères a été ajoutée dans le but de diminuer le prix de revient de la marchandise, dont la vente est cependant assez rémunératrice ; la*

seconde a été ajoutée dans le but de communiquer à une graine de Légumineuse le principe âcre qu'elle ne possède pas naturellement. Les autres matières étrangères et indéterminées qui existent à côté de ces éléments indiquent que le mélange dont il s'agit est assez complexe.

De telle sorte que, non contents d'avoir introduit sur le marché, comme succédané du poivre, un produit truqué et manipulé n'ayant aucune des qualités physiologiques de ce condiment, les propagateurs de ce produit ont poussé la cupidité jusqu'à l'adultérer après l'avoir réduit en poudre.

La graine d'Erviop entière imite assez bien le poivre noir. Lorsqu'elle est mélangée en faible proportion à ce condiment, sa présence peut très bien échapper à l'observation d'un inspecteur non prévenu. Vue seule et en masse, elle est plus facilement reconnaissable ; elle ne peut être employée seule sans éveiller l'attention du consommateur, à cause de son absence d'arome et de son âcreté spéciale.

J'en dirai autant des deux poudres vendues sous le même nom : elles sont toutefois caractérisées par leurs propriétés sternutatoires. Leur mélange avec les poudres de poivre constitue une falsification des plus faciles à caractériser par la présence et la dimension des grains d'amidon, qui seront toujours accompagnés des éléments tout à fait caractéristiques qui composent le tégument séminal des graines de Légumineuses.

Si la vente de ces produits entiers et pulvérisés est parfaitement licite, à la condition qu'ils soient débités isolément, même sous leur nom fantaisiste, *leur mélange, même en minime proportion avec le poivre, constitue une falsification qui expose à des poursuites judiciaires les épiciers chez lesquels il est constaté.* Prévenus qu'ils sont de la présence de ce prétendu succédané du poivre sur le marché français, les inspecteurs devront surveiller la nature et la pureté des poivres commerciaux, et, dans leurs achats, les épiciers devront exiger que leurs poivres, entiers ou pulvérisés, soient garantis *purs* et *absolument exempts de tout mélange.*

Procédé de dosage rapide de l'aluminium métallique dans la poudre d'aluminium,

Par M. E. Kohn-Abrest.

A. Wahl a indiqué (*Chem. Soc.* et *Chem. Ind.*, janvier 1897) un procédé de dosage élégant et rapide de la poudre de zinc établi sur la réduction du sulfate ferrique par cette poudre.

Nous avons cherché à appliquer à l'aluminium le principe de cette méthode.

La réaction serait la suivante :

$$3Fe^2(SO^4)^3 + 2Al = Al^2(SO^4)^3 + 6FeSO^4.$$

On en déduit que 1 de fer correspond à 0,1607 d'aluminium.

Application. — Dans un ballon de petite taille, on pèse 5 décigr. de poudre métallique ; après addition de 20 gr., c'est-à-dire d'un large excès de sulfate ferrique, qui est sans action sur le permanganate de potasse, on ajoute, pour diluer, environ 50 cc. d'eau.

On ferme le ballon avec un bouchon traversé par deux tubes convenablement disposés pour qu'un courant d'acide carbonique barbote dans la masse pendant toute l'opération.

La réduction ne se faisant qu'à chaud, on met le ballon au bain-marie ; au bout d'une heure, la poudre d'aluminium a disparu et le sulfate ferrique est presque complètement dissous.

Après refroidissement rapide dans le courant d'acide carbonique, on achève de dissoudre, et l'on acidule en ajoutant 20 cc. d'acide sulfurique concentré ; il ne reste plus qu'à diluer à 250 cc. et à doser le sel ferreux sur une partie du liquide, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

Avec une solution de permanganate contenant, par exemple, 3 gr. 163 par litre, 1 cc. correspond à 0,00062968 d'aluminium. Il vaut mieux opérer avec des solutions de permanganate plus concentrées.

Avec une poudre d'aluminium, nos essais nous ont donné une moyenne de 91,4 p. 100 d'aluminium.

Mais on sait qu'il existe, dans l'aluminium industriel, des impuretés qui sont surtout du silicium et du fer.

Il est possible de se rendre compte que seul le fer intervient en tant que cause d'erreur. On peut, en effet, admettre qu'il existe à l'état métallique et donne lieu à une réduction du permanganate. Il en est tout à fait autrement du silicium dans la poudre d'aluminium ; j'ai, en effet, montré (1) que la majeure partie du silicium existe, dans la poudre d'aluminium, à l'état de silice.

(1). *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1904, p. 231.

Recherche des fluorures alcalins dans les viandes et les produits de la charcuterie,

Par M. J. Froidevaux.

La recherche des fluorures alcalins, dont l'emploi, pour la conservation des matières alimentaires, tend à se généraliser de plus en plus, est ordinairement longue et délicate.

La méthode suivante, que nous employons pour caractériser cet antiseptique dans les viandes et les produits de la charcuterie, nous donne d'excellents résultats ; elle présente, en outre, l'avantage d'être simple et rapide.

30 gr. de viande environ, soigneusement hachée, sont incinérés au rouge sombre dans une capsule de platine, en présence de 1 à 2 cc. d'une solution de carbonate de soude à 50 p. 100. (Il est inutile de chercher à obtenir une incinération complète ; lorsqu'on considère que la matière organique est entièrement détruite, on arrête l'opération). Le charbon est pulvérisé, repris par une très petite quantité d'eau bouillante, ou mieux encore, on ajoute 5 ou 6 cc. d'eau distillée, qu'on fait bouillir pendant quelques minutes dans la capsule même, avant de la jeter sur le filtre.

La liqueur, filtrée et refrodie, est saturée d'abord, puis additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique pur (2 ou 3 cc.) et de quelques gouttes d'hélianthine ; on verse alors dans le mélange une solution saturée d'acétate d'ammoniaque, jusqu'à coloration jaune, et l'on agite avec soin.

Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique est complètement saturé ; la liqueur présente. au papier de tournesol, une forte acidité, due à l'acide acétique, dont la présence empêche la précipitation ultérieure des phosphates par les sels de chaux et favorise au contraire celle des fluorures.

La présence des fluorures est déterminée par la formation d'un louche ou d'un précipité, après addition de 1 ou 2 cc. d'une solution de chlorure de calcium à 20 p. 100.

Enfin, on vérifie la nature du précipité, en faisant bouillir la liqueur dans laquelle il se trouve en suspension, en le jetant sur un filtre et en l'introduisant, après lavage et dessiccation, additionné de sable et d'acide sulfurique, dans le petit appareil à boule préconisé par M. Sanglé-Ferrière.

Ce procédé est encore très sensible au demi-millième (soit 0 gr. 5 de fluorure alcalin par kilogramme de viande ou de produit de charcuterie) ; il peut être appliqué d'une manière générale à toutes les matières alimentaires contenant des phosphates.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris).

Recherche et dosage de l'albumine dans l'urine,

Par M. H. Bellocq.

Les procédés de recherche de l'albumine sont défectueux, puisqu'ils n'arrivent à déceler que d'une manière très imparfaite l'albumine que l'urine normale contient toujours.

Les procédés de dosage ne semblent s'adresser qu'aux urines fortement albumineuses, pathologiques, sans grand souci des principales causes d'erreur, telles que l'acide urique pour les uns et l'acide oxalique pour les autres.

En outre, ceux qui ont une pratique longue et variée de ces procédés usuels savent combien il est trop souvent difficile et douteux de les mener à bonne fin.

Le procédé que je vais exposer est d'exécution facile et sûre et s'applique aussi bien aux urines qui ne contiennent que des traces indécelables d'albumine qu'à celles qui en contiennent des doses massives Il convient seulement, pour la plus grande facilité des opérations, de diluer ces dernières, de façon à avoir moins d'un demi-gramme d'albumine à peser pour les 100 cc. de liquide mis en œuvre. On peut dire aussi que la recherche se confond avec le dosage, tant celui-ci est simplifié.

Voici la manière d'opérer lorsqu'il s'agit d'une simple recherche ou d'un dosage *global* dans l'urine normale ou pathologique.

Dans un ballon de 300 cc., décanter 100 cc. d'urine *limpide* et y faire dissoudre un grand excès quelconque d'un sel de chaux bien soluble, soit un gramme d'acétate de chaux.

Alcaniser nettement par l'ammoniaque et faire bouillir sur un feu très doux, en agitant constamment le ballon, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus, par l'ébullition, qu'une mousse claire et légère, s'affaissant rapidement pour disparaître dès qu'on écarte le ballon du feu. *C'est alors seulement que l'albumine est en réalité coagulée* et que la filtration qui doit suivre sera rapide et certaine.

(Le ballon devant être actionné à la main, il est bon d'en garnir le col d'un manchon de laine et de le suspendre par un cordon, à bonne portée, au-dessus de la flamme. Ballons et capsules sur supports fixes doivent être bannis)

Le précipité qui s'est formé se compose de phosphate de chaux, d'urate de chaux, d'oxalate de chaux et d'albumine.

Recueillir ce précipité et l'introduire tout humide (imprégné d'urine dont il n'y a pas à tenir compte) dans un tube de verre de 40 cc. environ et ajouter 3 cc. d'acide azotique ; le phosphate

et l'oxalate de chaux se dissolvent ; l'urate se détruit lentement avec effervescence ; l'albumine reste insoluble.

Lorsque toute trace d'effervescence a cessé (demi-heure en agitant fréquemment), remplir le tube d'alcool fort et mêler. On a un liquide d'autant plus opaque que la quantité d'albumine est plus grande. Voilà pour la recherche.

Le trouble observé se résout rapidement en flocons qui tombent au fond du tube. Recueillir ces flocons, les laver à l'alcool aiguisé d'acide azotique, les sécher à l'air libre au-dessus d'une brique modérément chaude et les peser. L'albumine ainsi obtenue, lavée de tous sels, notamment de chlorures, n'est pas hygrométrique. Voilà pour le dosage pondéral.

Sur la détermination de l'extrait de la bière,

Par MM. le Dr Edwin Ackermann et O. v. Spindler.

(*Suite et fin*) (1).

B. Méthode réfractométrique. — Nous nous sommes servis, pour nos recherches, du nouveau réfractomètre à immersion de Zeiss ; cet instrument possède le grand avantage de présenter, grâce au prisme d'Amici, une ligne d'extinction toujours nette et incolore. La lecture des indices se fait de la sorte avec une grande précision, ce qui n'a pas toujours lieu avec le réfractomètre pour matières grasses.

L'exactitude des observations, dans le nouvel instrument, est encore augmentée par le dispositif qui permet, à l'aide d'une vis micrométrique, de déplacer l'échelle graduée ; on peut ainsi apprécier avec certitude des différences de 1/20 des divisions de l'appareil.

On a publié très peu de travaux sur l'emploi des méthodes réfractométriques pour l'analyse de la bière et du vin ; la seule publication que nous ayons eue à notre disposition est celle de Riegler (2).

Riegler pose en principe ce qui suit :

L'indice de réfraction du vin (n) dépend de trois facteurs :

1. Le facteur qui correspond à l'indice de réfraction de l'eau $= a$;

2. Le facteur qui correspond à l'indice de réfraction de l'extrait $= b$;

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 338.
(2) *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 77.

3. Le facteur qui correspond à l'indice de réfraction de l'alcool $= c$.

$$\text{D'où } n = a + b + c.$$

Ce raisonnement peut très bien s'appliquer au pouvoir réfringent de la bière, et même, ainsi que nous le verrons plus tard, il s'applique mieux à la bière qu'au vin. En nous basant sur ces principes de Riegler, nous avons procédé dans nos essais comme suit :

Nous avons déterminé directement les degrés réfractométriques de la bière débarrassée de son acide carbonique, de l'alcool distillé et de la bière privée d'alcool ; nous avons ensuite observé jusqu'à quel point les chiffres obtenus concordent ou se complètent.

Le réfractomètre à immersion de Zeiss est muni, comme le réfractomètre pour matières grasses, d'une graduation empirique, dont les données peuvent être transformées, à l'aide d'une table accompagnant l'appareil, en indices de réfraction proprement dits.

Nous avons vu que Riegler a établi la relation suivante entre l'indice de réfraction du vin ou de la bière et l'action de leurs composants sur cet indice :

$$n = a + b + c$$

Nous pouvons mettre cette équation sous une autre forme :

$$n = a + b + c + a - a$$

Lorsqu'on fait une observation au réfractomètre, celle-ci est toujours effectuée sur des solutions aqueuses dont l'indice est celui de l'eau, modifié par celui de la substance dissoute c'est-à-dire que :

$n =$ indice de réfraction de la bière
$a + b =$ — — — privée d'alcool
$a + c =$ — — de l'alcool distillé

Nous aurons alors $n = (a + b) + (c + a) - a$

ou, en tirant la valeur de $(a + b)$:

$$\underbrace{a + b}_{\text{indice bière sans alcool}} = \underbrace{n}_{\text{indice bière}} - \underbrace{(c + a)}_{\text{indice alcool distillé}} + \underbrace{a}_{\text{indice eau}}$$

c'est-à-dire que l'indice de la bière privée d'alcool est égal à celui de la bière, moins celui de l'alcool, plus celui de l'eau. Or, dans la formule de Tabarié, le poids spécifique de la bière privée d'al-

cool est égal à celui de la bière, moins celui de l'alcool, plus celui de l'eau. Le parallélisme saute aux yeux. Pour simplifier, nous désignerons par J, J', J'' les indices observés ; nous aurons alors :

J''	=	J	—	J'	+ indice de l'eau
indice de la bière sans alcool		indice de la bière		indice de l'alcool	

La corrélation qui existe entre cette formule et celle de Tabarié nous a amenés à la conclusion que, de même qu'on peut déterminer par le calcul la densité de la bière privée d'alcool et, par là, la teneur en extrait, on peut aussi bien calculer, en se basant sur l'indice de l'alcool et de la bière, l'indice de la bière privée d'alcool ; on peut ainsi pratiquer le dosage réfractométrique de l'extrait, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer la préparation de la bière débarrassée de son alcool.

Les résultats obtenus ont confirmé nos prévisions, et, au point de vue de la précision, ont même dépassé notre attente. Il est, en particulier, à remarquer que l'indice de réfraction, déterminé directement sur la bière privée d'alcool, est un peu plus faible que celui donné par le calcul selon la formule indiquée.

Les écarts observés se répartissent comme suit, en degrés réfractométriques

Dans	1	cas la différence est de	0,0
—	5	—	0,05
—	5	—	0,10
—	5	—	0,15
—	3	—	0,20
—	5	—	0,25
—	3	—	0,30
—	2	—	0,35
—	1	—	0,40

Sur 30 observations, 29 ont donné des différences en moins pour l'indice de réfraction déterminé sur la bière sans alcool ; un seul cas a présenté une différence en plus ; nous attribuons ce dernier fait à une faute d'observation.

L'opinion que nous avons émise, à propos de la diminution du poids spécifique de la bière privée d'alcool, diminution dont la cause doit être recherchée dans la précipitation d'une partie des substances dissoutes, reçoit par là une nouvelle confirmation.

Ces différences entre les résultats obtenus par l'expérience et le calcul sont plus grandes dans la méthode optique parce que,

dans celle-ci, ce ne sont que les substances dissoutes qui agissent sur l'indice, tandis que les matières en suspension conservent leur influence sur le poids spécifique de la bière.

Là encore, nous avons constaté que les déterminations d'extrait par voie directe concordent mieux avec celles obtenues au moyen de la réfraction calculée d'après les indices de la bière et de l'alcool qu'avec celles données par la mesure directe de l'indice sur la bière privée d'alcool. Il ressort de tout ce qui précède que cette dernière détermination non seulement peut être évitée, mais encore paraît tout à fait superflue.

Le tableau suivant donne une vue d'ensemble des résultats que nous avons obtenus :

Indications du réfractomètre à immersion de Zeiss. (Température : 17 degrés 5)			Différence entre les indices de réfraction de la bière et ceux de l'alcool (J — J').	Extrait calculé d'après les données réfractométriques (facteur = 6750)	Extrait calculé d'après le poids spécifique de la bière débarrassée d'alcool (Table de Windisch)
Bière	Alcool distillé	Bière débarrassée d'alcool			
43,80	21,65	37,0	0,00842	56,8	56,6
45,40	21,30	39,05	0,00915	61,8	62,3
47,10	21,40	40,65	0.00974	65,7	66,4
41,70	21,90	34,6	0,00753	50,8	50,9
43,45	21,75	36,9	0,00825	55,7	56,6
46,65	21,20	40,35	0,00965	64,9	65,1
41,60	21,50	34,90	0,00765	51,6	51,1
49,20	23,40	40,50	0,00976	65,9	65,4
43,15	20,80	47,30	0,00850	57,4	57,9
47,00	21,20	40,50	0,00978	66,0	65,9

Pour donner à notre méthode une portée générale, nous avons transformé les résultats exprimés en degrés réfractométriques en indices de réfraction jusqu'à la 6me décimale. Les chiffres donnés dans la 4me colonne indiquent la différence entre J et J' ; nous avons, par exemple, comme premier chiffre, dans cette même colonne, le chiffre 0,00842 ; ce dernier résulte de la différence entre les indices 1,344184 et 1,335764 correspondant aux degrés réfractométriques 43,80 et 21,65, transformés en indices et soustraits l'un de l'autre.

Nous avons ainsi procédé, pour la détermination de l'extrait, d'une manière tout à fait semblable à celle dans laquelle on utilise la différence entre le poids spécifique de la bière et celui de l'alcool, pour obtenir indirectement les décimales de la densité

de la bière privée d'alcool, décimales qu'on multiplie par un facteur pour trouver l'extrait correspondant. Nous avons, en outre et, d'une part, additionné tous les extraits obtenus d'après la méthode classique et divisé le chiffre obtenu par le nombre des bières analysées, ce qui nous a donné la moyenne arithmétique de l'extrait de l'ensemble des bières ; d'autre part, nous avons fait de la même manière la moyenne arithmétique des chiffres représentant la valeur J — J′. On trouve, pour cette dernière valeur moyenne, le chiffre 0,009197. La moyenne de l'extrait est de 19865,0 : 30 = 62,17.

Un extrait moyen de 62 gr. 17 par litre est celui d'une bière dont la valeur J — J′ = 0,009197. Pour trouver le facteur par lequel on doit multiplier 0,009197 pour obtenir 62,17 d'extrait, il suffit de diviser 62,17 par 0,009197 ; le chiffre obtenu égale 6750. Ce dernier est donc le facteur par lequel on doit multiplier la différence J — J′ pour obtenir l'extrait qui correspond à cette différence.

La formule générale, pour calculer l'extrait, sera donc : Extrait = (J — J′) × 6750.

Si nous utilisons ce facteur pour calculer, d'après la différence J — J′, la quantité d'extrait que doit contenir la bière, nous trouvons des nombres qui concordent d'une manière frappante avec ceux obtenus selon la méthode classique, c'est-à-dire par voie indirecte d'après la densité de bière privée d'alcool. Ces essais prouvent que :

1° L'emploi du réfractomètre, et spécialement du réfractomètre à immersion, constitue, pour le dosage de l'extrait, un moyen de détermination et de contrôle de premier ordre ;

2° Les différences trouvées entre l'extrait déterminé par le réfractomètre au moyen de la formule donnée et celui obtenu par la méthode directe (détermination de la réfraction de la bière privée d'alcool) prouvent que ce dernier procédé, comme du reste celui du dosage de l'extrait par détermination directe de la densité de la bière privée d'alcool, est inférieur, au point de vue de la précision, au procédé indirect par la formule de Tabarié ou au procédé optique par notre formule ;

3° Etant donné que, pour les déterminations réfractométriques, il suffit d'avoir à sa disposition environ 35 cc. de bière et la même quantité d'alcool distillé (qu'on peut obtenir en un quart d'heure), il résulte que, autant au point de vue de la rapidité de l'analyse que de l'exactitude des résultats obtenus, la méthode réfractométrique indirecte est très recommandable, non-seulement pour le dosage de l'extrait, mais encore pour celui

de l'alcool et pour le contrôle mutuel de ces deux déterminations.

Note additionnelle. — Ce travail était terminé lorsque nous avons eu connaissance d'un travail du Dr B. Wagner, dans lequel se trouve aussi une table pour la détermination de l'extrait du vin et de la bière ; les indications de cette table présentent de notables différences avec les résultats que nous avons obtenus : en particulier, les chiffres du Dr Wagner sont toujours inférieurs aux nôtres, ce qui n'est pas surprenant, étant donné le procédé dont il s'est servi pour établir ses tables ; en effet, à la page 17 de son travail, il dit que, pour doser gravimétriquement le contenu des solutions de sel, de sucre et d'extrait, il évapore le liquide et desséche le résidu jusqu'à poids constant. Or, il est établi qu'on ne peut pas déterminer exactement l'extrait du vin et de la bière par dessiccation jusqu'à poids constant.

Détermination indirecte de la matière grasse du lait,

Par M. L. Pierre.

La nouvelle note de M. Steinmann, parue dans le numéro du 15 septembre de ce Recueil, me met dans l'obligation d'ajouter quelques explications aux articles déjà publiés sur cette question.

La formule de Fleishmann, que j'ai citée dans mon article du numéro de juillet dernier et dont M. Steinmann paraît suspecter l'origine, est copiée textuellement à la page 360 du tome III des *Annales de chimie analytique*. J'ignorais que le même auteur avait publié, d'autre part, une formule différente.

En ce qui concerne le travail du Dr Quesneville, je ne puis que maintenir ce que j'ai déjà dit dans ma note précédente, à savoir que, dans son travail, cet auteur a publié avant Fleishmann une relation entre la densité, l'extrait, et la matière grasse du lait.

Je n'ai point dit que cette relation était semblable à celle de Fleishmann, et M. Steinmann peut s'en convaincre en relisant ma dernière note.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique du vanadium et du chrome. — M. E. CAMPAGNE (*Bull. de la Soc. chim. de Paris* du 5 septembre 1904, p. 962). — La méthode indiquée par l'auteur met à profit les réactions qu'il a indiquées précédemment à propos du dosage du vanadium (1). Elle peut être appliquée aux minerais vanadifères et aux alliages ferro-métalliques. Pour déceler le chrome en présence du vanadium, on fond quelques grammes de minerai avec un mélange d'azotate et de carbonate de soude à parties égales ; on reprend par l'eau ; la liqueur contenant le chrome et le vanadium est acidulée par SO^4H^2 ; on en prélève quelques cc., qu'on agite dans un tube à essais avec un peu d'eau oxygénée et d'éther ; si l'on se trouve en présence des deux métaux, la liqueur aqueuse prend une coloration rouge-sang (vanadium) et la liqueur éthérée une coloration bleue très intense, mais fugace (chrome).

Dosage successif du vanadium et du chrome. — S'il s'agit d'un alliage métallique, on l'attaque par AzO^3H ; on calcine légèrement les nitrates, afin d'obtenir les oxydes correspondants, qu'on dissout dans HCl concentré ; la proportion de fer étant généralement considérable, on élimine ce métal par le procédé de Rothe (traitement des chlorures par l'éther) ; la liqueur est ensuite évaporée à plusieurs reprises en présence d'un grand excès d'HCl concentré, de façon à amener le vanadium à l'état d'oxychlorure $VOCl^2$ et le chrome à l'état de Cr^2Cl^6.

Après réduction, la liqueur est additionnée de 10 cc. de SO^4H^2 et évaporée au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches ; on obtient ainsi du sulfate de chrome $Cr^2(SO^4)^3$ et du sulfate de divanadyle bleu $V^2O^2(SO^4)^2$. Le dosage du vanadium est basé sur ce fait que le sulfate de divanadyle est oxydé rapidement et à froid par le permanganate de potasse, tandis que le sulfate de chrome est parfaitement stable dans ces conditions.

La liqueur sulfurique, refroidie, est additionnée de 250 cc. d'eau, puis titrée à la température ordinaire par une solution de permanganate de potasse. La décoloration de la liqueur est un peu lente au début et on la facilite par agitation. L'oxydation est terminée lorsque la coloration rose persiste pendant plusieurs minutes.

Le titrage terminé, on ajoute un grand excès de permanganate (5 à 10 cc. d'une solution à 1 p. 100), et l'on fait bouillir vivement, afin de transformer le sulfate de chrome en acide chromique ; la liqueur doit rester colorée par un excès de réactif

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 454.

oxydant, excès qu'on détruit par l'addition de quelques morceaux de papier filtre et une nouvelle ébullition ; on filtre après refroidissement; on ajoute une quantité connue d'une solution de sel de Mohr, afin de réduire l'acide chromique ; enfin, on titre au moyen du permanganate de potasse l'excès de sel ferreux ajouté.

Les diverses réactions ci-dessus s'opèrent suivant les équations suivantes :

1° Dosage du vanadium :

$$5V^2O^2(SO^4)^2 + 2KMnO^4 + 8SO^4H^2 = 5V^2O^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O$$

2° Dosage du chrome :

$$2CrO^3 + 6FeSO^4 + 6SO^4H^2 = Cr^2(SO^4)^3 + 3Fe^2(SO^4)^3 + 6H^2O$$
$$10FeSO^4 + 2KMnO^4 + 8SO^4H^2 = 5(SO^4)^3Fe^2 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O$$

Sur une cause d'erreur dans l'analyse des houilles. — MM. ALIX et BAY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 juillet 1904). — Les auteurs ont observé que les houilles renferment quelquefois une proportion appréciable de carbonate de chaux, qui se dissocie par la chaleur. Par conséquent, lorsqu'on dose le carbone par la méthode ordinaire, on trouve un résultat trop élevé pour cet élément. Il y a donc lieu de tenir compte de cette cause d'erreur lorsqu'on effectue le dosage du carbone et la détermination calorifique d'une houille.

Dosage fluoroscopique de la quinine. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1904). — On sait que la fluorescence de la quinine, en solution sulfurique, qui est appréciable à la lumière solaire et à celle de l'arc électrique, n'est pas perceptible avec toute autre lumière artificielle ; M. Denigès a constaté qu'en brûlant un ruban de magnésium, la lumière obtenue, qui est riche en radiations chimiques, permet d'observer la dite fluorescence, de jour et de nuit, dans des liquides ne renfermant pas plus de 2 milligr. de quinine dissous dans un litre d'eau, et il avait mis à profit cette propriété pour rechercher la quinine dans les liquides de l'organisme (1). Aujourd'hui, M. Denigès propose d'utiliser cette même propriété pour le dosage de la quinine.

Pour faire ce dosage, qu'il qualifie *dosage fluoroscopique*, M. Denigès opère en faisant la comparaison avec des tubes témoins contenant des quantités connues de quinine. Voici comment il prépare la solution contenue dans ces tubes : il prend 0 gr. 17 de sulfate de quinine officinal, qu'il dissout dans quantité suffisante d'eau sulfurique, et il complète 100 cc. ; ce liquide renferme une quantité de quinine anhydre égale à 1 gr. par litre ; il prend

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1903,* p. 340.

5 cc. de cette solution, qu'il étend d'eau, de manière à avoir 100 cc. d'une solution A, qui contient 5 milligr. de quinine anhydre, soit 50 milligr. par litre ; il prend dans un tube 10 cc. de cette solution A, auxquels il ajoute 1/2 cc. d'ammoniaque et 15 cc. d'éther sulfurique à 65° ; il agite ; après repos, il prélève avec une pipette 10 cc. de la couche éthérée, qu'il introduit dans un autre tube de 16 millim. de diamètre et de 16 à 18 centim. de hauteur ; il ajoute 10 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 en volume, et il agite ; la couche aqueuse s'empare de la quinine qui était en solution dans l'éther et devient fluorescente ; avec une pipette, il enlève le plus possible de la couche éthérée, et il bouche le tube, sur lequel il inscrit 50 milligr. C'est le premier tube témoin, qui correspond à une solution renfermant 50 milligr. de quinine anhydre par litre.

Il prépare ensuite, en prenant les quantités voulues de solution A, cinq autres tubes contenant des quantités de quinine correspondant à 40, 30, 20, 10 et 5 milligr. par litre.

Les solutions de quinine obtenues par le procédé ci-dessus indiqué ne peuvent être remplacées par des solutions titrées de sulfate de quinine, attendu que le dosage par comparaison des solutions contenant de la quinine extraite des liquides physiologiques est plus certain lorsque les tubes témoins contiennent des solutions obtenues dans les mêmes conditions.

Dosage dans les liquides de l'organisme. — Urine. — On opère sur 10 cc. d'urine de la même façon qu'on a opéré plus haut avec 10 cc. de la solution A pour la préparation du premier tube témoin ; lorsqu'on a enlevé la couche éthérée, on compare la fluorescence du liquide aqueux avec celle des tubes témoins. Si l'intensité de la fluorescence dépasse celle du premier tube témoin. marqué 50, on dilue le liquide qu'on essaye, de façon que sa fluorescence soit mesurable avec celle des tubes témoins.

Pour faire dans de bonnes conditions la comparaison avec les tubes témoins, on tient à la main les deux tubes ; on les incline d'environ 45°, et, les portant à 0m30 au-dessous des yeux, on les regarde dans leur axe, même à la lumière diffuse, mais devant une fenêtre bien éclairée.

Bile. Salive. — On opère comme pour l'urine, mais après dilution à moitié, afin d'éviter la formation d'une émulsion.

Lait. — On prend 25 cc. de lait, qu'on additionne de 10 cc. d'une solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100 et de 10 cc. d'eau ; après ébullition, on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 en volume ; on fait bouillir ; après refroidissement, on complète 50 cc. et l'on filtre ; le filtratum est traité comme l'urine, en observant qu'étant, avant tout traitement, dilué à moitié, les résultats obtenus devront, comme pour la salive et la bile, être doublés pour fournir la valeur réelle de la dose de quinine existant dans le lait essayé.

Sang. — 10 cc. de sang, oxalaté ou fluoré, sont additionnés de 10 à 15 cc. d'une solution de métaphospate de soude à 5 p. 100 et de 3 à 5 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 en volume ; on ajoute une quantité suffisante d'eau pour obtenir un volume de 30 cc. ; on agite ; on chauffe au bain-marie d'eau bouillante, et l'on filtre. Le filtratum est traité comme l'urine ; on tient compte de ce qu'ici la dilution est 1/3.

Viscères et pièces anatomiques. — Après pulpage et macération dans SO^4H^2 à 1 p. 100, on filtre, et l'on traite le filtratum comme le sang.

Dosage dans le quinquina et ses préparations. — *Quinquina.* — On prend 10 gr. d'écorce, qu'on pulvérise et qu'on fait bouillir pendant quelques instants avec 10 cc. d'eau et 2 gr. d'acide citrique ; on décante ; on renouvelle cette opération, et l'on épuise à cinq ou six reprises avec 100 cc. d'eau bouillante chaque fois ; les liquides sont réunis, et l'on complète 1 litre ; on prend 100 cc. de liquide, qu'on additionne de 2 cc. de sous-acétate de plomb, et l'on complète 200 cc. ; on filtre ; on prend 10 cc. de filtratum, qu'on soumet à l'extraction par l'éther, et l'on fait l'examen fluoroscopique.

Extrait de quinquina. — On prend 1 gr. d'extrait, qu'on dissout dans 10 cc. d'eau, et l'on ajoute à cette solution 50 cc. d'eau acidulée de 2/10 de cc. d'acide acétique ; on porte à l'ébullition ; après refroidissement, on ajoute 5 cc. de sous-acétate de plomb ; on complète 200 cc., et l'on filtre ; on prend 10 cc. de filtratum, qu'on traite par l'éther, comme il a été dit plus haut, et l'on fait l'examen fluoroscopique.

Vin de quinquina — On prend 50 cc. de vin, qu'on additionne de 3 cc. de sous-acétate de plomb, et l'on complète 100 cc. avec de l'eau ; on filtre, et l'on pratique l'extraction à l'éther sur 10 cc du fitratum ; on fait alors l'examen fluoroscopique.

Recherche de la falsification des cires par l'examen de la matière colorante. — M. P. LEMAIRE (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux*, 1904, p. 182). — Avec un peu d'habitude, on peut trouver, dans la coloration de certaines cires, un indice de leur altération. L'auteur a recherché si, dans les cires jaunes falsifiées, qui sont actuellement très répandues, il n'existe pas, en plus de l'aspect extérieur, des caractères permettant de mettre en évidence une coloration artificielle. Des échantillons de diverses provenances ont été soumis aux essais suivants ; dans tous les cas où les réactions ont été positives, l'analyse a montré la présence de substances étrangères et souvent en quantité notable ; on peut donc, sans donner à ces essais rapides une valeur absolue, les utiliser pour l'examen des cires ;

1° Un petit fragment de la substance à examiner est dissous

dans du chloroforme ; l'addition de 2 à 3 gouttes d'HCl fait virer la solution au rose rouge lorsque la cire est artificiellement colorée.

2° Un autre fragment de cire est placé dans un tube à essai avec 5 à 6 cc. d'eau et 1/2 cc. de lessive des savonniers ; on porte à l'ébullition en agitant, et l'on ajoute HCl en excès ; s'il se forme une coloration rose rougeâtre, passant au vert pâle par l'addition d'ammoniaque, on peut considérer la cire comme impure.

3° Une autre partie de cire est mise dans une capsule en porcelaine avec 1 cc. d'eau boriquée saturée ; on chauffe avec précaution, et l'on évapore à siccité en agitant ; à une douce chaleur, le résidu prend une coloration rougeâtre avec une cire colorée artificiellement.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du carbone dans les carbures de fer. — M. H.-C.-H. CARPENTER (*Iron and Steel Mag.*, 1904, p. 171). — L'auteur étudie, dans cet article, les limites d'exactitude des diverses méthodes préconisées pour le dosage du carbone dans les divers carbures de fer (acier, fonte, etc.) et sous ses différentes formes.

Dosage du carbone total. — La méthode reconnue la plus exacte est celle qui consiste à dissoudre le produit à analyser dans une liqueur de chlorure double de potassium et de cuivre et à effectuer la combustion du résidu carboné dans un courant d'oxygène, le carbone étant dosé sous forme d'acide carbonique.

D'après les expériences des membres américains du Comité international, on n'obtient de bons résultats qu'en acidifiant, au début, par HCl, le chlorure double.

Carbone graphitique. — Constituant de la fonte grise, en tables hexagonales.

Carbone de cémentation (*temper carbon*). — Cette forme de carbone se produit lorsque la fonte blanche est recuite à environ 1.000 degrés, et elle provient de la décomposition du carbure de fer à cette température. Il paraît complètement amorphe.

Il n'existe actuellement aucune méthode pour doser le carbone graphitique en présence du carbone de cémentation, ce qui est dû à la grande similitude de leurs propriétés.

Leur dosage simultané se fait en dissolvant l'échantillon dans AzO^3H (D = 1,2), en les séparant ainsi du carbone de trempe (*hardening carbon*) et du carbone de carbure (*carbide carbon*).

La principale différence chimique existant entre le graphite et le carbone de cémentation (*temper carbon*) est que, lorsque le fer riche en carbone est traité de manière à obtenir des fontes malléables (par chauffage avec de l'hématite), le carbone de cémentation est oxydé, tandis que le carbone graphitique reste inaltéré.

De même, si le fer est chauffé au rouge, dans un courant d'hydrogène, le carbone de cémentation est plus rapidement éliminé sous forme d'hydrocarbure que le carbone graphitique. Mais, dans les deux cas, les séparations ne sont jamais parfaites.

Carbone de carbure. — Il existe sous forme de plaques minces dans les alliages ne contenant pas plus de 0,9 p. 100 de carbone. Dans les alliages à teneur plus élevée, il se présente en grands morceaux de forme irrégulière.

La méthode préconisée est celle de Ledebur et Müller, basée sur ce que les carbures restent non décomposés par les acides faibles, tandis que le carbone de trempe (*hardening carbon*) est attaqué en donnant des hydrocarbures, le carbone des carbures restant inattaqué avec le carbone graphitique et le carbone de cémentation.

Il est cependant démontré que les carbures sont attaqués par les acides les plus dilués, même l'acide acétique. Les erreurs peuvent s'élever, par cette méthode, à 3 ou 4 p. 100.

Jüptner von Jonstorff a proposé une méthode colorimétrique consistant à dissoudre dans AzO^3H dilué et à chauffer à 80 degrés ; les erreurs atteignent 5 p. 100.

Carbone de trempe (*hardening carbon*). — Il se rencontre dans les aciers trempés. Les aciers trempés avec moins de 0.9 p. 100 de carbone sont des substances presque homogènes. En présence de HCl ou SO^4H^2 dilué, ils dégagent un mélange complexe d'hydrocarbures.

Le carbone de trempe se dose ordinairement par différence, en soustrayant du carbone total les autres formes de carbone.

P. T.

Analyse des minerais de zinc. — M. W. GEO. WARING (*Engineer. and mining Journal*, 1904, p. 298). — *Dosage du plomb.* — On pèse, selon la teneur présumée en plomb, de 0 gr 5 à 3 gr. de minerai, et, si ce dernier contient une forte quantité de carbonate de chaux, on l'attaque au préalable par AzO^3H très dilué ; le plomb qui a pu être dissous est reprécipité par l'hydrogène sulfuré et réuni au résidu privé de chaux ; on évapore ensuite jusqu'à fumées blanches avec 2 à 3 cc. de SO^4H^2 concentré ; on refroidit ; on dilue, et l'on fait bouillir ; on filtre et on lave avec de l'eau additionnée de 2 p. 1.000 de SO^4H^2 ; on fait digérer le résidu insoluble contenant le sulfate de plomb avec

15 à 20 cc. de solution de carbonate d'ammonium chaud ; on filtre et on lave ; le carbonate de plomb formé est dissous à chaud dans 5 ou 6 cc. d'acide acétique cristallisable ou dans 15 à 20 cc. d'acide à 30 p. 100.

Le filtratum est ensuite titré avec une solution de ferrocyanure de potassium (contenant 25 gr. de sel pour 2.400 cc. d'eau), en employant l'acétate ou le nitrate d'urane comme indicateur, et une solution titrée d'acétate de zinc pour le titrage en retour.

La solution de zinc est obtenue en dissolvant 7 gr. 47 d'oxyde de zinc pur fraîchement calciné dans une quantité suffisante d'acide acétique et en diluant à 2.400 ; 1 cc. de cette solution équivaut à 0 gr. 01 de plomb métallique. La solution de ferrocyanure s'altère lentement et doit être titrée toutes les deux ou trois semaines à l'aide du sulfate de plomb pur ou du carbonate de plomb exempt de carbonate basique.

La solution à titrer ne doit pas contenir plus de 0 gr. 2 de plomb par 100 cc.

De petites quantités de plomb (50 milligr. au moins) peuvent être dosées par pesée en dissolvant le sulfate par ébullition répétée avec de petites quantités d'acétate d'ammoniaque, en lavant finalement le résidu insoluble avec HCl dilué et chaud, et en recueillant le filtratum dans une capsule contenant un peu de zinc pur ; lorsque tout le plomb spongieux est précipité (ce qu'on constate en essayant la liqueur, après neutralisation, par le chromate de potassium), on le sépare du zinc ; on le lave à l'eau chaude, puis à l'alcool ; on l'exprime ; on le sèche entre des papiers-filtres et on le pèse.

Dosage du fer. — Pour doser cet élément, on utilise le précipité d'hydrate ferrique séparé dans le dosage du zinc ; on le réduit par le zinc et SO^4H^2 ou par le chlorure stanneux. La solution acide de l'hydrate peut être réduite, soit à travers une colonne de 20 à 25 centimètres de zinc finement granulé (réducteur de Jone), soit dans un vase conique. Après réduction, on titre au moyen du permanganate de potasse.

Dosage de la chaux. — On traite 1 gr. de minerai par 10 cc. ou plus d'HCl concentré ; on filtre ; on lave, puis on peroxyde le fer par 1 ou 2 cc. d'AzO^3H ; on ajoute 6 à 8 gr. de chlorure d'ammonium, 10 à 12 cc. d'AzH^3 concentré ; on fait bouillir ; on filtre ; on lave à l'eau ammoniacale ; on redissout le précipité dans HCl ; on reprécipite ; on filtre ; on lave ; on fait bouillir les filtratum réunis, et l'on précipite au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. S'il y a du manganèse, on le sépare par l'eau bromée ou le percarbonate d'ammonium ; on filtre ; on lave à l'eau ammoniacale à cause du zinc ; on finit ensuite à la manière ordinaire, en redissolvant dans SO^4H^2 et titrant au moyen du permanganate de potassium.

Dans le cas d'un minerai contenant des grenats calcaires ou des silicates ou aluminates insolubles, on fond le résidu.

Dosage du soufre. — On mélange et l'on pulvérise ensemble dans un mortier d'agate 0 gr. 25 de minerai, si c'est de la blende, ou plus si c'est un minerai oxydé ou une blende calcinée, 0 gr. 50 de carbonate de sodium desséché, 0 gr. 25 de chlorate de potassium et ensuite, lorsque le tout est mélangé, on incorpore 1 gr. 20 de bioxyde de manganèse pur; on introduit le tout dans un creuset de platine ou de porcelaine, dont les parois et le fond ont été garnis d'un lit de magnésie comprimée à l'aide d'un pilon d'agate; on nettoie le mortier, et l'on recouvre d'un peu de magnésie; on chauffe d'abord doucement, puis au rouge sombre, en maintenant cette température pendant 15 à 20 minutes; on refroidit et l'on verse le contenu du creuset dans un vase d'Erlenmeyer contenant de l'eau; on fait bouillir, et l'on procède ensuite comme dans la méthode d'Eschka. L'addition d'eau bromée n'est pas nécessaire. Le bioxyde de manganèse doit être essayé au préalable.

Pour déceler les diverses formes sous lesquelles peut se trouver le soufre, on peut procéder ainsi :

Les sulfates solubles sont déterminés par épuisement à l'eau froide; les sulfates insolubles et les sulfates basiques, sauf le sulfate de baryum, par ébullition avec du carbonate ou de l'acétate d'ammonium; le soufre libre, par épuisement au sulfure de carbone et volatilisation ultérieure du solvant; le sulfate de baryum, par dissolution du résidu dans HCl, séparation du plomb par le zinc ou l'hydrogène sulfuré et précipitation du sulfate de baryum par SO^4H^2 très dilué.

Dosage du cadmium et du cuivre. — On attaque le minerai par HCl ou l'eau régale; on chasse la presque totalité de l'acide; on dilue; on filtre; on ajoute une quantité d'HCl correspondant à 10 cc. environ dans 250 cc. de liquide; on fait passer de l'hydrogène sulfuré; on filtre les sulfures de cuivre, de cadmium et de plomb; on les attaque dans une capsule avec SO^4H^2 dilué; on fait bouillir; on filtre, et l'on acidule ou l'on alcalinise, de façon à amener l'acidité de la solution à environ 6,5 p. 100 en poids de SO^4H^2; on chauffe à environ 70 degrés, et l'on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré.

Le précipité, ne contenant pas de soufre libre, est recueilli sur un filtre taré, lavé, séché et pesé, ou mis en digestion avec du sulfate ferrique et titré au permanganate de potassium, ainsi que l'indique Sutton.

Les sulfures du résidu contenant le cuivre sont traités et dosés par une méthode quelconque, après élimination du plomb, s'il y en a.

L'auteur indique aussi une autre méthode, consistant à attaquer le minerai avec SO^4H^2 jusqu'à fumées blanches, à diluer, à

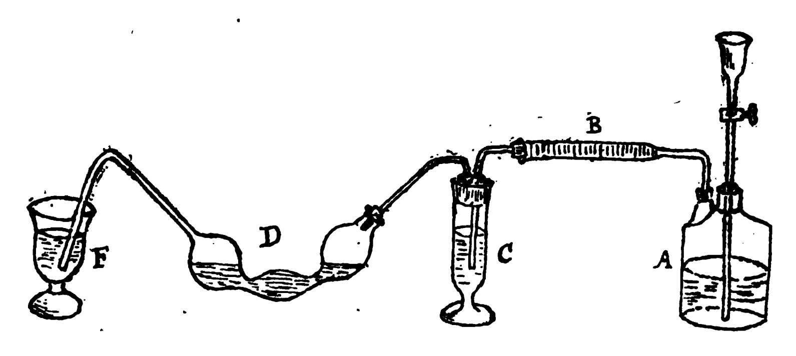
laisser digérer, à filtrer et à précipiter le cuivre, mélangé de soufre, d'alumine, etc., par l'hyposulfite de soude. L'excès d'acide est neutralisé au préalable par la soude. On filtre ensuite, et l'on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré.

P. T.

Dosage de l'arsenic par méthode indirecte. — M. Z. POZZI (*Industria chimica*, 1904, p. 145). — Cette méthode a pour principe l'action de l'hydrogène arsénié sur l'azotate d'argent ammoniacal, action qui s'exerce d'après l'équation suivante :

$$2\,AsH^3 + 12\,AzO^3Ag + 3\,H^2O = As^2O^3 + 12\,Ag + 12\,AzO^3H.$$

A, appareil à hydrogène ; B, tube avec coton hydrophile ; C, éprouvette ; D, tube à boules, contenant 20 cc. d'azotate d'argent décinormal et 1 cc. d'ammoniaque ; F, verre à pied contenant de la solution d'azotate d'argent.



Après avoir fait longtemps agir l'hydrogène dans une solution d'azotate d'argent, pour constater sa pureté, on monte les appareils C et D, et l'on ajoute dans A la solution à analyser. Le dégagement doit être réglé de façon à donner environ 20 bulles de gaz à la minute ; au bout de 3 ou 4 heures, la réaction est complète ; on filtre séparément les liquides de C et D, et l'on en prélève 10 cc., dans lesquels on dose l'azotate d'argent non réduit au moyen du sulfocyanure ; l'exactitude de la méthode peut atteindre le dixième de milligr.

A. D.

Dosage volumétrique du zinc. — M. G. WARING (*Engineer. and mining Journal*, 1904, p. 136). — Après décomposition et attaque du minerai, la silice est filtrée à l'état gélatineux, sa déshydratation n'étant pas nécessaire ; la solution filtrée, acidifiée avec HCl ou SO^4H^2, est portée à l'ébulition pendant 15 à 20 minutes avec quelques copeaux de tournure de fer bien propres ; le zinc et le cadmium restent en solution ; le cadmium peut

aussi être précipité par l'emploi de l'aluminium métallique, au lieu du fer ; après réduction, la solution est filtrée dans une fiole de 300 cc. ; on ajoute au filtratum une goutte de méthylorange, puis une solution diluée de soude caustique, jusqu'à ce que la coloration faiblement rose devienne jaunâtre ; on ajoute goutte à goutte une quantité suffisante d'une solution d'acide formique à 50 p. 100 pour revenir au rose, puis on verse un excès de 0 cc. 5 d'acide formique ; on dilue à 200 ou 250 cc., et l'on chauffe à environ 80 degrés ; on applique alors sur le vase un bouchon de caoutchouc, muni d'un tube de dégagement, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide chaud ; le zinc se précipite à l'état blanc et pulvérulent, et l'on filtre très facilement ; après lavage à l'eau chaude, on fait passer le contenu du filtre dans un vase d'Erlenmeyer, en le lavant avec un filet d'eau, puis avec 10 cc. d'HCl concentré, et enfin avec de l'eau chaude ; on complète 125 cc., puis on chauffe doucement, afin de dissoudre complètement le sulfure de zinc.

Lorsqu'il y a du cadmium, ce dernier se dissout après le sulfure de zinc.

On dilue ensuite la solution avec un égal volume d'eau saturée d'hydrogène sulfuré ; on filtre ; on chauffe à 60 degrés ; on complète 200 ou 250 cc. avec de l'eau chaude ; on ajoute un peu de chlorure d'ammonium, et l'on titre au moyen du ferrocyanure de potassium.

P. T.

Margarine fabriquée avec le beurre de coco. — M. FENDLER (*Apotheker Zeit.*, 1904, p. 422). — L'auteur a eu l'occasion d'examiner un produit de provenance allemande, vendu sous le nom de *beurre végétal* ou de *césarine*, ayant la couleur et la saveur du beurre naturel, mais de consistance plus ferme et plus cassant.

L'analyse donnait les résultats suivants :

Eau....................	12.60	p. 100
Substance sèche..........	87.40	—
Matières azotées..........	0.28	—
Substances minérales.....	2.37	—
Chlorure de sodium.......	2.22	—
Acide phosphorique.......	0.043	—

Le corps gras en question présentait les caractères suivants :

Point de fusion...........	25 degrés
— de solidification.....	16 —
Indice de Reichert-Meissl..	8.4
— de saponification...	258.8

Ce corps gras ne contenait pas d'huile de sésame, ni aucun

agent antiseptique ; il renfermait environ 1.5 p. 100 de jaune d'œuf (calculé d'après la teneur en azote).

Cette prétendue margarine est donc très vraisemblablement fabriquée exclusivement avec le beurre de coco, additionné de jaune d'œuf délayé dans l'eau salée.

Aristol falsifié. — M. WALDMANN (*Apotheker Zeit.*, 1904, p. 422). — L'auteur a essayé un échantillon d'aristol fabriqué en Suisse, qui contenait 30 p. 100 de substances solubles dans l'eau et 20 p. 100 de matières insolubles, qui n'étaient pas de l'aristol.

Pour préparer l'aristol, on traite par l'hypochlorite de chaux un mélange d'une solution alcaline de thymol avec une solution d'iodure de potassium ; il est probable que le fabricant emploie une solution d'hypochlorite non décantée et qu'il ne lave pas le précipité formé ; en effet, le résidu insoluble contenait des traces de fer, d'alumine et de chlore ; quant aux substances solubles dans l'eau, elles consistaient en chlorure et iodure de calcium.

Dans un autre échantillon, M. Waldmann a trouvé 15 p. 100 d'aristol et 85 p. 100 d'argile rouge

Un troisième échantillon, de provenance allemande, contenait 30 p. 100 d'aristol, 13 p. 100 de substances solubles dans l'eau et 57 p. 100 de substances insolubles.

Essai du soufre du commerce. — M. J. CERUTI (*Bollettino chimico-farmaceutico*, 1904, p. 421). — Le procédé est basé sur l'action dissolvante de l'aniline. Dans un filtre séché à 100 degrés et taré, on introduit 1 à 2 gr. du soufre à essayer, et on le traite par 50 cc. d'aniline (β = 180-185°) chauffée à 120-130 degrés. Le filtre est ensuite lavé à l'alcool, séché à 100 degrés et pesé. L'augmentation de poids indique les matières insolubles. Le liquide filtré, neutralisé par l'acide chlorhydrique et refroidi, laisse précipiter le soufre pur, qui peut être recueilli sur filtre, lavé, séché sur l'acide sulfurique et pesé. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de chimie industrielle, par PIERRE CARRÉ, préparateur à l'Institut de chimie appliquée. 1 volume in-16 de 479 pages, avec 66 figures (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris). Prix 5 fr., cartonné. — Les procédés de l'industrie chimique sont déjà décrits dans de nombreux ouvrages, qui traitent, les uns

d'un sujet particulier, les autres de toute la chimie industrielle ; ces derniers, par suite de l'étendue même du sujet, sont très volumineux et peuvent rebuter les personnes qui abordent l'étude de la chimie industrielle ou qui désirent seulement acquérir quelques notions sur les applications chimiques.

Il manquait aux élèves des Ecoles industrielles et des Ecoles d'arts et métiers un résumé élémentaire, moderne, pouvant servir de résumé au cours du professeur et d'introduction à la lecture des ouvrages plus étendus de chimie industrielle.

M. Carré a pensé qu'un traité élémentaire, où serait résumée l'étude industrielle des substances chimiques les plus importantes d'après les données les plus récentes de la science, pourrait rendre service.

En premier lieu, M. Carré a étudié les *produits minéraux*, et en second lieu les *produits organiques*. Cependant, cette division n'a rien d'absolu, car un grand nombre d'industries fabriquent à la fois des composés minéraux et des composés organiques, les uns étant nécessaires à la préparation des autres.

L'auteur s'est efforcé de ne laisser passer inaperçu aucun des produits les plus importants et il s'est attaché à en donner le ou les modes principaux de préparation.

Voici un aperçu de la table des matières :

I. Eau, soufre, chlore, brome, iode, phosphore. — II. Grande industrie (Chlorure de sodium. Acide azotique. Acide sulfurique. Industrie de la soude).— III. Métallurgie (Généralités. Traitement chimique du minerai. Fer. Acier. Aluminium. Nickel. Zinc. Cuivre. Plomb. Argent. Or. Mercure. Etain. Antimoine. Sodium). — IV. Couleurs minérales. — V. Sels ammoniacaux, Cyanures, Alun, Chromates, Phosphates, Carbure de calcium. — VI. Combustibles et gaz d'éclairage (Acétylène). — VII. Verrerie, Poteries, Ciments et Mortiers, Plâtres. — VIII. Matières amylacées, Sucre. — IX Fermentations (Vin. Bière. Alcool. Acide acétique). — X. Corps gras, Savons, Bougies, Glycérine. — XI. Goudron de houille, Distillation du bois. — XII. Matières colorantes. — XIII. Produits pharmaceutiques. — XIV. Essences et Parfums. — XV. Explosifs.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Les balances de précision et la vérification des poids et mesures.— A la date du 25 juin 1903, M. le Ministre du commerce avait adressé aux préfets une circulaire destinée à être communiquée aux vérificateurs des poids et mesures et prescrivant à ces fonctionnaires de veiller à ce que tous les appareils de pesage, sans excepter les balances de précision, fussent soumis au poinçonnage au moment de leur fabrication et à la vérification chez les assujettis qui en seraient détenteurs. Cette mesure avait été prise à l'occasion de certaines réclamations adressées au ministère du commerce par des assujettis chez lesquels les vérificateurs des poids et mesures

avaient trouvé des balances de précision munies de vis de réglage ou d'autres pièces mobiles. A la suite de ces réclamations, le ministre avait consulté la Commission de métrologie, qui avait répondu que la législation était formelle et ne permettait pas la construction ni l'usage de balances munies de pièces mobiles.

La circulaire ministérielle en question devait émouvoir les constructeurs, qui devenaient obligés de soumettre au poinçonnage les balances de précision, malgré la fragilité de ces instruments. De leur côté, les chimistes protestèrent, et la Commission de métrologie, de nouveau consultée, a décidé qu'il y avait intérêt à exempter du poinçonnage et de la vérification les balances de précision, et, afin qu'aucun doute ne pût se produire, elle a fixé les conditions que devaient remplir ces balances. Une nouvelle circulaire a alors été adressée aux préfets et nous la reproduisons dans ce Recueil, afin de faire connaître à nos lecteurs les conditions que doit remplir une balance pour être une balance de précision.

« Paris, le 28 juillet 1904.

« Monsieur le Préfet,

« Des réclamations m'étant parvenues au sujet de l'application de ma circulaire du 25 juin 1903, relatives aux balances de précision, il m'a paru utile d'en saisir à nouveau la Commission de métrologie usuelle du Bureau national des poids et mesures, qui avait été chargée d'étudier la question de la vérification de ces instruments.

« La Commission a été d'avis que les prescriptions contenues dans la circulaire précitée ne devaient s'appliquer qu'aux balances fines servant à des pesées délicates du commerce et intéressant de ce fait la garantie publique. Elle a estimé que ce serait faire une fausse interprétation de cette circulaire, si les vérificateurs des poids et mesures étendaient ses prescriptions à tout fléau de précision, quel que soit l'usage en vue duquel il est construit ; suivant son opinion, aucune entrave ne doit être apportée à la fabrication ou à la possession des balances de précision destinées aux travaux scientifiques des laboratoires, lesquelles, demeurant étrangères à toute transaction commerciale, doivent par là même échapper à l'obligation du poinçonnage.

« En conséquence, la Commission, reconnaissant qu'il importait de pouvoir distinguer, sans équivoque possible, à l'aide d'un moyen simple et rapide, les balances de précision soumises au contrôle des agents de l'Etat de celles qui en sont dispensées, a formulé les règles suivantes :

« 1° Sera considérée comme balance de précision non soumise à la vérification et au poinçonnage celle dont la sensibilité est telle que, sous sa charge maxima, elle accuse sûrement le milligramme ;

« 2° Cette balance de précision devra être recouverte d'une cage en verre et montée à demeure sur un socle portant le nom du constructeur, l'indication de la force de l'instrument, celle de sa sensibilité exprimée par la surcharge, au plus égale à un milligramme, que la balance permet d'apprécier avec certitude ;

« 3° Les poids qui accompagnent la balance de précision seront également exemptés de la vérification et du poinçonnage, mais à la condition expresse qu'ils aient une forme sensiblement différente de

celle des poids légaux, qu'ils soient enfermés dans des boîtes spéciales portant, avec le nom du constructeur, l'indication de la balance à laquelle ils sont destinés, celle des poids contenus et celle de leur degré d'exactitude, qui devra être tel que toute pesée puisse être faite au degré de précision marqué sur le socle de la balance.

« Adoptant ces propositions, j'ai décidé que la balance de précision, telle qu'elle vient d'être définie, ainsi que les poids destinés à son usage, pourra être exposée en vente et livrée au public sans avoir reçu l'empreinte caractéristique de la vérification première. Les constructeurs auront la faculté de lui donner telle forme et de la munir de tels accessoires qu'ils jugeront convenables pour l'emploi qui en sera fait.

« Ces dispositions devront être portées le plus tôt possible à la connaissance des fabricants, afin que leurs balances de précision soient établies à l'avenir d'après la nouvelle réglementation tracée par la Commission de métrologie.

« Quant aux balances fabriquées antérieurement ou provenant de l'étranger, les assujettis qui en sont actuellement détenteurs devront prendre, avant le 1er janvier 1905, les mesures nécessaires pour se conformer à cette réglementation. Toutefois, le nom du constructeur pourra, s'il y a lieu, être remplacé par celui du balancier ajusteur.

« A partir du 1er juillet 1905, toute balance de précision qui ne répondra pas aux conditions qui précèdent sera considérée comme rentrant dans la catégorie des balances destinées au commerce et soumise par là même à l'obligation du poinçonnage.

« Les vérificateurs des poids et mesures s'assureront, au cours de leurs tournées, que les balances de précision non revêtues des marques légales de la vérification remplissent toutes les conditions qui leur ont été imposées pour être dispensées du poinçonnage, et que, dans l'usage qui en est fait, elles ne sont jamais, sous aucun prétexte, détournées de leur destination.

« Je vous prie de m'accuser réception de la présente circulaire, dont je vous envoie un nombre suffisant d'exemplaires pour les bureaux de vérification de votre département.

« *Le Ministre du Commerce, de l'Industrie,*
« *des Postes et des Telégraphes,*
« GEORGES TROUILLOT. »

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherches sur la décomposition des carbonates alcalino-terreux par les chlorures alcalins, (1)

Par MM. H. Cantoni, assistant à l'Université de Genève.
et G. Goguélia.

C'est à la suite de travaux sur la solubilité des carbonates métalliques dans l'eau et dans l'eau chargée d'acide carbonique, exécutés dans les laboratoires de chimie analytique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le professeur Duparc, que nous avons entrepris des recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-terreux par les chlorures alcalins en présence de l'eau et aux réactions réversibles qui s'établissent.

Ces expériences ont, en outre, un intérêt analytique, parce qu'elles démontrent combien la séparation des bases est délicate en présence de certaines solutions salines.

Nous ne décrirons ici que l'action des chlorures d'ammonium, de potassium et de sodium sur le carbonate de baryum pulvérisé, à l'ébullition, et, sur les carbonates barytique, calcique et strontianique à la température ordinaire, en éliminant toutes considérations théoriques et en ne jugeant les résultats obtenus qu'au seul point de vue de l'analyse chimique.

A. — *Action du chlorure d'ammonium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau et à l'ébullition.*

Lorsqu'on ajoute du carbonate de baryum pulvérisé à une solution de chlorure d'ammonium de concentration moyenne et qu'on chauffe à l'ébullition pendant un certain temps, une partie ou la totalité du carbonate de baryum — suivant les concentrations — passe en solution à l'état de chlorure de baryum. Le carbonate d'ammonium, qui se forme par double décomposition, se dissocie, et tout l'acide carbonique s'échappe d'après l'équation suivante :

$$BaCO^3 + 2AzH^4Cl = BaCl^2 + (AzH^4)^2\,CO^3$$
$$(AzH^4)^2\,CO^3 = 2AzH^3 + H^2O + CO^2$$

(1) Résumé d'un travail entrepris à l'instigation de M. le professeur L. Duparc, directeur des laboratoires de chimie analytique de l'Université de Genève.

Afin de nous assurer que tout l'acide carbonique déplacé du carbonate de baryum s'échappe et ne se lie dans aucune proportion à l'ammoniaque, nous avons dosé l'acide carbonique qui se dégage pendant la décomposition.

Nous avons fait différents essais pour déterminer les conditions de cette décomposition, en variant le temps de l'ébullition et en variant la concentration de la solution de chlorure d'ammonium. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

Solution de chlorure d'ammonium.	Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
à 0,535 p. 100	1 heure 1/2	1 gr. 5455
à 0,535 —	24 heures	2 gr. 1375
à 0,535 —	48 heures	2 gr. 4732

La quantité de carbonate de baryum mise en présence était de 9 gr. 87 (1/20 de molécule-gramme).

B. — *Détermination du temps nécessaire à la décomposition complète du carbonate de baryum.*

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, dans un ballon à fond rond en verre d'Iéna d'une capacité de 1.000 cc., surmonté d'un réfrigérant, du carbonate de baryum pulvérisé et une solution de chlorure d'ammonium de concentration donnée et pendant un temps donné, tout le carbonate de baryum mis en présence se décompose et passe à l'état de chlorure de baryum. La liqueur qui est dans le ballon a un aspect laiteux au commencement de l'opération, par suite de la présence du carbonate de baryum insoluble ; elle devient ensuite parfaitement limpide et ne contient plus trace de carbonate de baryum lorsqu'elle a été chauffée à l'ébullition pendant un temps convenable.

Nous avons toujours mis en présence la même quantité de carbonate de baryum (9 gr. 87, correspondant au 1/20 de la molécule-gramme) avec des quantités variables de chlorure d'ammonium.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantités de chlorure d'ammonium dissoutes dans 500 cc. d'eau.	Quantités de carbonate de baryum.	Durée de l'ébullition.
10 gr. 70 (1/5 de la molécule-gramme)..	9 gr. 87	75 heures
16 gr. 05 (3/10 id.)..	9 gr. 87	40 heures
21 gr. 40 (2/5 id.)..	9 gr. 87	16 heures (1)
26 gr. 75 (1/2 id.)..	9 gr. 87	13 heures 1/2
32 gr. 10 (3/5 id.)..	9 gr. 87	8 heures 1/2
37 gr. 45 (7/10 id.)..	9 gr. 87	5 heures
42 gr. 80 (4/5 id.)..	9 gr. 87	2 heures 1/2
48 gr. 15 (9/10 id.)..	9 gr. 87	1 heure 1/4
53 gr. 50 (molécule-gramme)..........	9 gr. 87	0 heure 3/4

C. — *Action du chlorure de potassium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, à l'ébullition, en fonction de la concentration.*

Le mélange, composé de 5 gr. de carbonate de baryum pulvérisé et d'une solution de chlorure de potassium, a été introduit dans un récipient en verre d'Iéna, surmonté d'un réfrigérant. Ce récipient a été plongé dans un appareil spécial que l'un de nous a décrit précédemment (2). Le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant 7 heures.

La quantité de carbonate de baryum qui a été décomposée à l'état de chlorure de baryum a été déterminée par précipitation à l'état de sulfate de baryum.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Solution de chlorure de potassium.	Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
à 0,05 p. 100	7 heures	0 gr. 0783
à 0,15 —	—	0 gr. 0847
à 0,30 —	—	0 gr. 0931
à 0,50 —	—	0 gr. 1365
à 1 —	—	0 gr. 1781
à 2 —	—	0 gr. 1891
à 3 —	—	0 gr. 2067
à 7,45 — (1/10 molécule-gramme).	—	0 gr. 3583
à 10 p. 100	—	0 gr. 4273
à 20 —	—	0 gr. 5258
à 25 —	—	0 gr. 5425
à 30 —	—	0 gr. 5550

(1) Point singulier.
(2) H. Cantoni. *Annales de chimie analytique, 1904*, page 81.

D. — *Action du chlorure de sodium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, à l'ébullition, en fonction de la concentration.*

Les mêmes expériences ont été répétées avec des solutions de chlorure de sodium à des degrés différents de concentration ; voici les résultats obtenus :

Solution de chlorure de sodium.	Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
à 0,05 p. 100	7 heures	0 gr. 0483
à 0,15 —	—	0 gr. 0587
à 0,30 —	—	0 gr. 0734
à 0,50 —	—	0 gr. 0753
à 1 —	—	0 gr. 0787
à 2 —	—	0 gr. 0825
à 3 —	—	0 gr. 1056
à 5,85 — (1/10 molécule-gramme).	—	0 gr. 1257
à 10 p. 100	—	0 gr. 1575
à 20 —	—	0 gr. 2312
à 25 —	—	0 gr. 2587
à 30 —	—	0 gr. 2784

E. — *Action du chlorure de potassium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, à l'ébullition, en fonction du temps.*

On a répété les mêmes expériences, mais en faisant agir à l'ébullition une solution de chlorure de potassium à 10 p. 100 sur 5 gr. de carbonate de baryum pendant des temps variables. Les résultats sont les suivants :

Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.	Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
au début de l'ébullition.	0 gr. 3444	6 heures	0 gr 3971
1 heure	0 gr. 3530	7 —	0 gr. 4274
2 heures	0 gr. 3622	22 —	0 gr. 4502
3 —	0 gr. 3713	44 —	0 gr. 5669
4 —	0 gr. 3790	88 —	0 gr. 6450
5 —	0 gr. 3888	198 —	0 gr. 7770

F. — *Action du chlorure de sodium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, à l'ébullition, en fonction du temps.*

Les résultats obtenus avec la solution de chlorure de sodium à 10 p. 100 sont les suivants :

Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.	Durée de l'ébullition.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
au début de l'ébullition.	0 gr. 1163	6 heures	0 gr. 1475
1 heure	0 gr. 1197	7 —	0 gr. 1575
2 heures	0 gr. 1244	22 —	0 gr. 2579
3 —	0 gr. 1278	44 —	0 gr. 3091
4 —	0 gr. 1383	88 —	0 gr. 3745
5 —	0 gr. 1424		

G. — *Action du chlorure de potassium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, pendant un temps constant, en fonction de la température.*

Nous avons répété les mêmes essais en faisant agir une solution de chlorure de potassium à 10 p. 100 sur 5 gr. de carbonate de baryum pendant 7 heures et à des températures variables. Voici les résultats obtenus :

Températures.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
—	—
10 degrés	0 gr. 2330
20 —	0 gr. 2407
40 —	0 gr. 2820
60 —	0 gr. 3410
80 —	0 gr. 4149

H. — *Action du chlorure de sodium sur le carbonate de baryum en présence de l'eau, pendant un temps constant, en fonction de la température.*

Avec la solution de chlorure de sodium à 10 p. 100 et après un contact de 7 heures avec 5 gr. de carbonate de baryum, nous avons obtenu les résultats suivants :

Températures.	Quantités de carbonate de baryum décomposé.
—	—
10 degrés	0 gr. 1041
20 —	0 gr. 1163
40 —	0 gr. 1230
60 —	0 gr. 1290
80 —	0 gr. 1318

I. — *Action des chlorures alcalins sur les carbonates de baryum, de calcium et de strontium, en présence de l'eau et à la température ordinaire.*

Carbonate de baryum. — Lorsqu'on ajoute du carbonate de baryum pulvérisé à une solution de chlorure de potassium, de sodium ou d'ammonium, de concentration moyenne, et à la température ordinaire, on constate que, après un temps assez long, une partie du carbonate de baryum s'est décomposée.

Ces essais ont été faits avec des solutions de chlorures alcalins au poids moléculaire-gramme, à 10 et à 20 p. 100. La température a varié, depuis le 27 janvier 1903 au 4 mai 1903, de 12 à 18 degrés.

Ce sont les solutions de chlorure d'ammonium qui ont le plus d'action sur le carbonate de baryum. Tandis qu'un litre de solution de chlorure de sodium à 20 p. 100 décompose, au bout de 98 jours, à 15 degrés, 0 gr. 1548 de carbonate de baryum, une solution de chlorure d'ammonium, au même titre et dans les mêmes conditions, en décompose 1 gr. 4964, ce qui représente une action environ dix fois plus rapide.

Carbonate de calcium. — Les résultats obtenus avec le carbonate de calcium sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec le carbonate de baryum. En effet, une solution de chlorure d'ammonium à 20 p. 100 décompose 1 gr. 4964 de carbonate de baryum, tandis qu'elle ne décompose que 0 gr. 648 de carbonate de calcium.

L'action du chlorure de sodium est également, dans ce cas, neuf à dix fois plus faible que celle du chlorure d'ammonium. L'action du chlorure de potassium varie peu avec la concentration : pour une solution à 7,45 p. 100 (1/10 molécule-gramme), 0 gr. 0747 de carbonate de calcium s'est décomposé ; avec une solution à 20 p. 100, la quantité décomposée n'est que de 0 gr. 0828.

Carbonate de strontium. — Le carbonate de strontium est, des trois carbonates alcalino-terreux, celui qui est le plus difficilement décomposable par les solutions aqueuses des trois chlo-

rures alcalins. Seul, le chlorure d'ammonium en décompose, après 98 jours, à la température de 15 degrés, des quantités appréciables.

Les solutions de chlorure de potassium en décomposent des quantités non dosables; le chlorure de sodium n'a aucune action sur lui. Nous avons prolongé les essais jusqu'au 4 mai 1904, c'est-à-dire pendant plus d'une année, et, même après ce laps de temps, nous n'avons pas constaté que la moindre quantité de carbonate de strontium ait passé à l'état de chlorure soluble au contact de solutions de chlorure de sodium de titre différent.

Une solution de chlorure d'ammonium à 20 p. 100, qui, dans les mêmes conditions, décompose 1 gr. 496 de carbonate de baryum, décompose à peine 0 gr. 3589 de carbonate de strontium.

Nous réunissons dans le tableau ci-après les résultats que nous avons obtenus dans les essais faits à froid. Toutes ces déterminations ont été faites dans des récipients spéciaux fermés hermétiquement. La température a été maintenue scrupuleusement constante, dans les limites du possible (de 12 à 18 degrés), pendant 98 jours.

Ces différents essais ont été faits avec le même carbonate de baryum, au même degré de pulvérisation. Le travail de M. H. Schreib démontre bien les différences d'action du chlorure d'ammonium sur les différents carbonates de calcium et l'importance qu'a, dans ces déterminations, l'état du carbonate employé.

Il résulte de ces essais, que les solutions de chlorure d'ammonium exercent, sur les carbonates barytique, calcique et strontianique, une action beaucoup plus sensible que les solutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. En effet, une solution de 53 gr. 5 de chlorure d'ammonium (molécule gramme) dans 500 cc. d'eau, ce qui correspond à une solution à 10,7 p. 100, a décomposé, au bout de 45 minutes d'ébullition, 9 gr. 87 de carbonate de baryum.

Contrairement à ce qu'avait avancé M. H. Schreib dans une note publiée en 1889 (1), le carbonate de calcium est décomposé par le chlorure d'ammonium en solution aqueuse et froide. Il n'avait sans doute pas prolongé suffisamment le contact des deux sels, car nous voyons qu'en mettant un excès de carbonate de calcium dans 1 litre de solution de chlorure d'ammonium à 20 p. 100 et en maintenant le mélange à une température de

(1) *Zeit. für angew. Chemie*, 1889, p. 211.

15 degrés pendant 98 jours, on décompose 0 gr. 648 de carbonate de calcium.

Solution de	Carbonate de baryum décomposé.	Carbonate de chaux décomposé.	Carbonate de strontium décomposé.
CHLORURE D'AMMONIUM			
(1/10 molée.-gr.) à 5.35 p. 100.	0 gr. 9174	0 gr. 4225	0 gr. 1794
id. à 5.35 —	0 gr. 9212	0 gr. 4243	0 gr. 1783
id. à 10 —	1 gr. 2551	0 gr. 6014	0 gr. 2593
id. à 10 —	1 gr. 2562	0 gr. 6173	0 gr. 2606
id. à 20 —	1 gr. 5000	0 gr. 6480	0 gr. 3580
id. à 20 —	1 gr. 4964	0 gr. 6432	0 gr. 3589
CHLORURE DE POTASSIUM			
(1/10 moléc.-gr.) à 7.45 p. 100.	0 gr. 1365	0 gr. 0750	—
id. à 7.45 —	0 gr. 1312	0 gr. 0746	—
id. à 10 —	0 gr. 2394	0 gr. 0750	—
id. à 10 —	0 gr. 2360	0 gr. 0735	—
id. à 20 —	0 gr. 4761	0 gr. 0828	—
id. à 20 —	0 gr. 4734	0 gr. 0828	—
CHLORURE DE SODIUM			
(1/10 moléc.-gr.) à 5.85 p. 100.	0 gr. 1100	0 gr. 0487	—
id. à 5.85 —	0 gr. 1076	0 gr. 0508	—
id. à 10 —	0 gr. 1144	0 gr. 0555	—
id. à 10 —	0 gr. 1119	0 gr. 0570	—
id. à 20 —	0 gr. 1494	0 gr. 0693	—
id. à 20 —	0 gr. 1548	0 gr. 0732	—

Nos essais montrent, en outre, qu'il est difficile de débarrasser les alcalis des métaux alcalino-terreux dans l'analyse des silicates (dosage des alcalis).

Après avoir désagrégé le silicate par l'acide fluorhydrique et SO^4H^2, on précipite SO^4H^2 par le chlorure de baryum ; puis, à l'aide de l'ammoniaque, on insolubilise le fer, l'alumine et une partie de la magnésie ; par le carbonate d'ammonium, on précipite la chaux du silicate et l'excès de chlorure de baryum. Nous sommes donc en présence de carbonate de baryum, de carbonate de calcium, de chlorure d'ammonium, de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

Il faut, en général, chauffer pour éliminer l'excès d'ammoniaque, afin d'éviter la solubilisation d'une partie de l'alumine dans ce réactif ; cette opération est très dangereuse, car, en élevant légèrement la température, on solubilise une grande

partie des carbonates. C'est pour cela qu'il faut effectuer plusieurs calcinations successives, afin de débarrasser les alcalis des métaux alcalino-terreux.

Il est à remarquer enfin que l'attaque du carbonate de strontium par le chlorure d'ammonium, et probablement par bien d'autres sels, fait que le dosage du strontium à l'état de carbonate ne peut conduire à des résultats exacts que dans des circonstances exceptionnelles. Il est, par conséquent, préférable de neutraliser les solutions de chlorure de strontium par le carbonate de soude ou par la soude et d'effectuer la précipitation par le carbonate de soude, en évitant un excès de réactif.

Lorsqu'il s'agit de doser les métaux alcalino-terreux dans une liqueur qui renferme des substances salines, et surtout des chlorures alcalins, il sera prudent de choisir de préférence une méthode volumétrique ou un procédé indirect.

L'attaque de ces différents carbonates par les chlorures alcalins permet de supposer que ce phénomène de décomposition doit se répéter avec les oxalates, les phosphates, les sulfates, etc. alcalino-terreux.

Dans un travail ultérieur, nous étudierons l'action exercée par les divers sels solubles sur les carbonates, les oxalates, les sulfates, les chromates, les phosphates, les ferrocyanures, les ferricyanures, les hydrates, les oxydes, etc. métalliques.

Méthode de dosage des matières protéiques végétales,

Par M. L. Beulaygue.

Dans l'ensemble des matières élaborées par la cellule végétale, les *matières protéiques* forment un groupe des plus importants. Elles offrent les différentes réactions chimiques des matières albuminoïdes animales, et certaines d'entre elles, désignées sous le nom de *matières protéiques non digestibles,* sont inattaquables par le suc gastrique. Les travaux de M. W. Palladine ont mis en évidence les deux principaux faits suivants :

1° A quantité égale de matières protéiques, en présence d'hydrates de carbone, les feuilles vertes et les feuilles étiolées dégagent une quantité égale d'acide carbonique (1) ;

2° Pour une température donnée et avec une quantité suffisante d'hydrates de carbone, le rapport entre la quantité d'acide

(1) W. Palladine. *Recherches sur la respiration des feuilles vertes et des feuilles étiolées* (*Revue générale de botanique,* t. V, 1893, p. 449).

carbonique dégagé par diverses plantes en une heure et la quantité d'azote non digestible est une constante (1).

Il résulte donc de ces travaux que, parmi les matières protéiques végétales, celles qui ne sont pas digestibles, c'est-à-dire celles qui sont inattaquables par le suc gastrique, sont en corrélation étroite avec l'énergie respiratoire des plantes. Il importe donc de pouvoir doser les différentes matières protéiques végétales avec rapidité et précision.

Au cours de recherches que je poursuis sur les transformations chimiques qui se produisent pendant la *nécrobiose végétale*, n'ayant pas obtenu, par l'usage des procédés actuellement en usage, toute la satisfaction désirable, notamment en ce qui concerne le dosage des matières protéiques non digestibles, j'ai été amené à élaborer une méthode générale de dosage des matières protéiques végétales qui m'a donné jusqu'ici, d'une façon très rapide, les meilleurs résultats.

1° *Dosage de l'azote total.* — 2 gr. de poudre sèche suffisent généralement pour l'effectuer par l'une des méthodes actuellement en usage dans les laboratoires.

2° *Dosage de l'azote protéique total.* — 4 gr. de poudre sèche sont maintenus pendant 10 minutes dans une capsule en porcelaine, avec 100 cc. d'eau distillée portée à l'ébullition ; on ajoute successivement 0 gr. 50 d'alun, pour précipiter les phosphates qui pourraient maintenir des albuminoïdes en solution, et 4 cc. d'acide acétique cristallisable, pour précipiter les albuminoïdes solubles ; on porte de nouveau pendant 5 minutes à l'ébullition ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave sur le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à absence d'acidité des eaux de lavage ; on dessèche à 100-110 degrés le résidu obtenu sur le filtre, et l'on y dose l'azote.

3° *Dosage de l'azote protéique insoluble dans l'eau distillée.* — 4 gr. de poudre sèche sont maintenus pendant 10 minutes dans une capsule en porcelaine avec 100 cc. d'eau distillée portée à l'ébullition ; on laisse refroidir ; on filtre ; on lave sur le filtre à plusieurs reprises avec de l'eau distillée ; on dessèche à 100-110 degrés le résidu obtenu sur le filtre et l'on y dose l'azote.

4° *Dosage de l'azote protéique soluble dans l'eau distillée.* — S'obtient par différence entre les deux dosages précédents.

(1) W. Palladine. *Recherches sur la corrélation entre la respiration des plantes et les substances azotées actives* (*Revue générale de botanique*, t. VIII, 1896, p. 225). — *Influence de la lumière sur la formation des matières protéiques actives et sur l'énergie de la respiration des parties vertes des végétaux* (*Revue générale de botanique*, t. XI, 1899, p. 81).

5° *Dosage de l'azote protéique non digestible, total.* — Cet azote comprend notamment l'azote des *nucléines* et l'azote des *lécithines*, corps qui ne sont pas attaqués par la pepsine. On prépare au préalable, à froid, dans une fiole conique d'Erlenmeyer, le liquide digestif suivant :

Pepsine extractive en paillettes (titre 1/50).	1 gr.
Acide chlorhydrique pur (D = 1,171) . . .	1 gr. (21 gouttes)
Eau distillée.	100 cc.

et l'on introduit dans ce liquide 4 gr. de poudre sèche ; on porte le tout, sans boucher l'ouverture de la fiole, dans l'étuve réglée à la température de 37-40 degrés, pendant une durée de 12 à 15 heures, en agitant de temps à autre. Au bout de ce temps, le travail de digestion est largement terminé ; on le reconnaît à ce que toute la poudre, réunie au fond de la fiole, n'est plus le siège d'aucune effervescence et à ce que 1 cc. du liquide rougeâtre surnageant, filtré, ne précipite pas par addition de 3 gouttes d'acide azotique pur; on mélange le tout ; on filtre et on lave sur le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par addition de quelques gouttes d'une solution au 1/100 d'azotate d'argent dans l'eau distillée ; on dessèche à 100-110 degrés le résidu obtenu sur le filtre, et l'on y dose l'azote.

6° *Dosage de l'azote protéique non digestible du groupe des nucléines et autres corps similaires, dit, par abréviation, azote nucléique.* — 4 gr. de poudre sèche, soumis à l'action du liquide digestif, comme ci-dessus, sont, après digestion, lavage et dessiccation, mis à macérer pendant 24 heures dans 50 cc. d'un liquide éthéro-alcoolique contenu dans une fiole conique d'Erlenmeyer, dont on bouchera ensuite l'ouverture (ce liquide est composé d'un mélange à volumes égaux d'éther sulfurique à 66° et d'alcool à 95°) ; après agitation de temps à autre, le tout est filtré, et on lave sur le filtre avec du liquide éthéro-alcoolique, jusqu'à ce que ce liquide s'écoule incolore et qu'il ne laisse aucun résidu par évaporation sur un verre de montre. Cette opération a pour but l'extraction d'un certain nombre de corps et notamment des *lécithines*. On dessèche à 100-110 degrés le résidu obtenu sur le filtre et l'on y dose l'azote.

7° *Dosage de l'azote protéique non digestible du groupe des lécithines et autres corps similaires, dit, par abréviation, azote lécithique.* — S'obtient par différence entre les deux précédents.

8° *Dosage de l'azote non protéique, soluble dans l'eau distillée, du groupe des amides, et autres combinaisons azotées non protéiques, solu-*

bles dans l'eau distillée, dit, par abréviation, azote amidé. — S'obtient par différence entre l'azote total et l'azote protéique total (nos 1 et 2).

Nota. — Pour être comparables, tous les résultats doivent être rapportés à 100 gr. de matière sèche.

Ce procédé présente, sur les méthodes en usage de Stutzer et Hirschler, au moins pour les dosages similaires, l'avantage d'être plus précis et beaucoup plus rapide.

Recherche de l'arsenic dans quelques produits alimentaires,

Par M. F. Bordas.

Les intoxications produites à l'étranger, du fait de l'ingestion de bières rendues arsénicales par l'emploi accidentel de glucoses impurs, ont attiré l'attention de ceux qui s'occupent d'hygiène alimentaire.

Grâce aux longues et patientes recherches qui ont été pratiquées en Angleterre, on est arrivé à reconnaître que la plupart des névrites phériphériques classées autrefois sous la rubrique invariable de névrites périphériques alcooliques étaient des névrites arsénicales.

A la suite d'une nouvelle épidémie de névrite périphérique qui a eu lieu à Halifax en 1902, le Dr Hodgson a reconnu que cette affection était de nouveau occasionnée par l'usage de bière arsénicale.

Cette fois, l'arsenic n'était plus introduit par le glucose, mais par le malt torréfié à l'aide de charbon de coke plus ou moins arsénical.

Cette épidémie de névrite a d'ailleurs cessé aussitôt que les brasseurs d'Halifax eurent abandonné l'usage de combustible arsénical pour la torréfaction du malt employé en brasserie.

Les faibles quantités d'arsenic trouvées par les chimistes qui ont analysé les malts incriminés d'une part, et les redoutables accidents produits par l'ingestion des bières fabriquées avec ce malt nous ont conduit à rechercher la présence de l'arsenic dans les produits alimentaires soumis à la torréfaction par le coke ou le charbon de terre.

Nous avons aussi recherché l'arsenic dans certains produits employés couramment pour l'alimentation des enfants et des malades, et qui dérivent en partie de produits chimiques susceptibles de contenir de l'arsenic.

Ce sont ces recherches que nous exposons aujourd'hui ; elles ont été faites par la méthode de M. G. Bertrand, en tenant compte de toutes les observations et précautions indiquées pour ce genre d'analyses.

L'appareil employé permettait de déceler le $\frac{1}{1.000}$ de milligr. d'arsenic. Des anneaux types depuis le $\frac{1}{1.000}$ de milligr. jusqu'au $\frac{5}{1.000}$ ont été préparés en vue de servir de terme de comparaison avec les anneaux obtenus pour les différents échantillons mis en présence.

Afin de déterminer aussi exactement que possible la quantité d'arsenic contenue dans l'échantillon examiné, la prise d'essai a toujours été telle que l'anneau obtenu ne dépassait pas le $\frac{5}{1.000}$ de milligr. Au delà de cette limite, l'anneau formé est trop intense pour permettre d'apprécier sa valeur.

Glycérines.

Origine.	Quantité de glycérine en expérience dans l'appareil.	Arsenic trouvé pour l'essai.	Arsenic trouvé pour 100 gr. de glycérine.	Arsenic pour 100 cc. de glycérine en ac. arsénieux.
—	—	—	—	—
	cc.	mgr.	mgr.	mgr.
Industrielle n° 1......	2	0,003	0,150	0,198
— n° 2.......	10	0,003	0,030	0,039
— n° 3.......	10	0,003	0,030	0,039
Pharmaceutique n° 1...	5	0,005	0,100	0,132
— n° 2...	10	0,005	0,050	0,066
— n° 3...	100	0,005	0,005	0,007

Glycérophosphates, phosphoglycérates, etc.

Origine.	Quantité en expérience.	Arsenic trouvé pour l'essai.	Arsenic trouvé pour 100 gr.	Arsenic pour 100 gr. en ac. arsénieux.
—	—	—	—	—
	gr.	mgr.	mgr.	mgr.
Produit pharmaceutique n° 1................	20	0,003	0,015	0,0198
Produit pharmaceutique n° 2................	»	0,005	0,025	0,033
Produit pharmaceutique n° 3................	»	0,004	0,020	0,0264
Produit pharmaceutique n° 4................	»	0,006	0,030	0,0396
Produit alimentaire (non pharmaceutique).....	»	0,005	0,025	0,033

Chicorée et malt.

Origine.	Quantité en expérience.	Arsenic trouvé pour l'essai.	Arsenic trouvé pour 100 gr.	Arsenic pour 100 gr. en ac. arsénieux.
—	—	—	—	—
	gr.	mgr.	mgr.	mgr.
Chicorée brune nº 1....	2	0,005	0,250	0,330
— nº 2....	»	0,005	0,250	0,330
Chicorée blonde nº 1...	»	0,002	0,100	0,132
— nº 2...	»	0,006	0,300	0,396
— nº 3...	»	0,002	0,100	0,132
Malt torréfié à l'anthracite..................	10	0,005	0,050	0,066

La quantité d'arsenic, calculé en arséniate de soude, peut atteindre 1 milligr. 752 dans certaines chicorées torréfiées avec des charbons demi-gras ; pour les glycérines, nous avons trouvé le chiffre 0 milligr. 9 p. 100.

Les produits alimentaires à base de glycérophosphates, etc., sont évidemment moins riches en arsenic que les substances ci-dessus énoncées, mais ils n'en contiennent pas moins des quantités d'arsenic qui, calculées en arséniate de soude, représentent 0 milligr. 2 p. 100 de matière.

Ces doses sont loin d'être négligeables, surtout si l'on songe que ces produits sont consommés principalement par les enfants en bas âge.

Sur la recherche de la saccharine dans les boissons alimentaires,

Par MM. Villiers, Magnier de la Source, Rocques et Fayolle (1).

Voici le mode opératoire que nous avons adopté :

Le liquide, privé d'alcool par évaporation ou distillation, est précipité par un excès d'acétate neutre de plomb en milieu légèrement acide ; si le liquide ne paraît pas suffisamment acide, on ajoute 1 p. 100 d'acide acétique cristallisable ; l'excès de plomb est séparé de la solution par précipitation à l'aide d'un excès d'acide sulfurique ; on filtre ensuite. On pourrait peut-être avec avantage employer l'acide phosphorique, qui précipite aussi bien le plomb et qui donne un précipité ne traversant jamais les filtres.

La solution acide ainsi obtenue est épuisée en l'agitant, à trois reprises successives, avec la benzine cristallisable, dont on emploie chaque fois un volume égal à la moitié du volume

(1) Travail extrait d'un rapport publié *in extenso* dans la *Revue générale de chimie*, 1904, p. 144.

de la solution. La solution benzénique, en partie distillée, agitée avec une solution ferrique à 1/1000, indique, par la coloration de celle-ci, la présence ou l'absence d'acide salicylique.

On distille alors le reste de la benzine, sans effectuer la séparation de la liqueur ferrique, afin d'éviter la perte d'une partie de la saccharine ; la solution aqueuse restante est acidulée par 10 cc. d'acide sulfurique au 1/10 et chauffée au bain-marie, en ajoutant peu à peu du permanganate de potasse en solution saturée jusqu'à coloration persistante. Nous préférons faire agir le permanganate à chaud plutôt qu'à froid, parce que, dans ce dernier cas, on se trouve obligé de faire usage d'un assez grand volume d'acide sulfurique concentré. Or, si la solution contient une proportion trop forte d'acide sulfurique, la benzine employée à l'extraction louchit et entraîne, malgré la décantation et la filtration, une petite quantité d'acide sulfurique, qui charbonne la saccharine au moment de l'évaporation du dissolvant.

La liqueur ainsi obtenue, quelle qu'ait été sa composition primitive, ne peut contenir ni acide salicylique, ni éther salicylique, ni aucun produit capable de masquer soit le goût, soit les réactions de la saccharine. Elle est alors agitée trois fois, avec chaque fois moitié de son volume de benzine. La solution benzénique, décantée et filtrée, est évaporée à siccité au bain-marie ; le résidu est repris par 2 cc. d'eau chaude ; une goutte de la solution est prélevée pour rechercher la saveur sucrée. Si le résultat est positif, le reste de la liqueur est versé dans un tube à essai ; la capsule est rincée avec 2 cc. d'une solution à 1/10 de lessive de soude à 36° ; les liqueurs réunies sont évaporées à siccité, en ayant soin d'éviter que l'opération soit trop longue, par crainte de carbonatation totale de l'alcali ; le tube à essai est alors relié à un thermomètre par deux bagues de caoutchouc, de façon que le bout du thermomètre soit sur le même plan que le fond du tube. Le tout est porté dans un bain de soudure des plombiers, préalablement chauffé, et y est maintenu pendant 3 minutes à 270 degrés ; le résidu est dissous dans l'acide sulfurique au 1/10 ; la solution est agitée avec de la benzine ; celle-ci, décantée et filtrée, est agitée avec 5 cc. de sel ferrique au 1/1000 ; on observe la coloration violette caractéristique de la présence de l'acide salicylique, si le produit traité contenait de la saccharine.

Nous avons fait quelques essais pour nous rendre compte si l'on pouvait retrouver la saccharine dans des boissons altérées.

Dans ce but, nous avons pris plusieurs échantillons de vins rouges ou blancs, complètement ou incomplètement fermentés, auxquels nous avions ajouté de 1 à 5 milligr. de saccharine par litre, et nous leur avons laissé subir l'action de ferments naturels ou accidentels. Dans tous ces échantillons, nous avons pu, au bout de plusieurs mois, retrouver et suffisamment caractériser la saccharine. Il est certain que nous n'avons pu envisager tous les cas pouvant se produire; une semblable étude nous aurait conduits beaucoup trop loin; nous avons expérimenté seulement les fermentations principales, et nous avons constaté qu'elles étaient sensiblement sans action.

Conclusions. — 1° Les principales fermentations naturelles ou accidentelles qui peuvent se développer dans les vins, cidres, bières saccharinés, même lorsque ces liquides sont abandonnés depuis plusieurs mois, n'empêchent pas de retrouver nettement le produit qui leur a été ajouté.

2° On peut facilement extraire la saccharine des liquides la contenant par deux épuisements successifs à la benzine, dont le premier est pratiqué après défécation à l'acétate neutre de plomb, tandis que le second est fait après purification du résidu au permanganate de potasse acide. Dans ces conditions, la caractérisation de l'édulcorant ajouté, d'abord par sa saveur sucrée prononcée, ensuite par la mise en évidence de son noyau salicylé, devient, sinon simple, du moins certaine.

3° Les méthodes suivies jusqu'à ce jour, et dont les principes ne sont autres que ceux que nous avons nous-mêmes mis en œuvre, pouvaient, lorsqu'elles donnaient des résultats nets, servir de base à des condamnations judiciaires.

On ne peut leur reprocher, quand elles étaient consciencieusement appliquées, que l'emploi de modes opératoires empiriques dont nous avons cherché à les dégager, modes opératoires qui pouvaient conduire les expérimentateurs, non à conclure à la présence de la saccharine, lorsque ce produit n'existait pas, mais à le laisser échapper, au contraire, alors qu'il se trouvait en proportion sensible dans l'échantillon examiné.

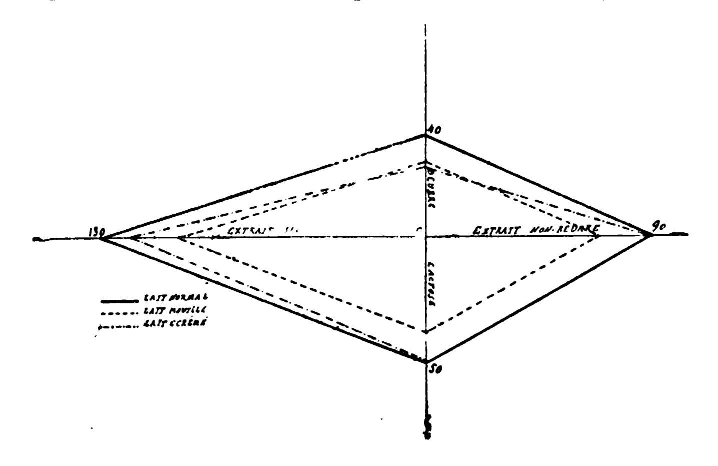
Représentation graphique des résultats d'analyse du lait,

Par M. X. Rocques.

La représentation graphique des résultats analytiques offre souvent l'intérêt de mettre en évidence d'une manière frappante certaines constatations qui découlent de l'interprétation de ces

résultats. Nous avons trouvé, dans la dernière édition de l'ouvrage de M. Lézé sur les *Industries du lait*, un mode de représentation graphique des résultats de l'analyse du lait qui nous a engagé à en indiquer un autre, dont nous avons eu l'occasion de faire usage à plusieurs reprises. On porte, sur deux lignes se coupant à angle droit, les quatre résultats suivants : sur la ligne horizontale, extrait sec total et extrait non-beurre, et, sur la ligne verticale, beurre et lactose.

En joignant par des droites les points ainsi obtenus, on obtient un quadrilatère présentant l'aspect d'un losange irrégulier.



Pour un lait de composition normale, on peut admettre les chiffres suivants :

Extrait sec total	130 gr.	par litre
— non-beurre	90	—
Beurre	40	—
Lactose	50	—

Si le lait est mouillé, tous les éléments se trouvent abaissés dans la même proportion, et la figure obtenue est un quadrilatère inscrit de même forme, mais plus petit que celui représentant le lait normal.

Si le lait est écrémé, deux éléments seuls varient : le beurre et l'extrait total. Le quadrilatère obtenu est alors déformé.

La figure ci-dessus montre les modifications du graphique, sans qu'il soit nécessaire d'y insister.

Un nouveau réactif du fer dans le cuivre;

Par M. Crouzel, pharmacien à La Réole.

On emploie, depuis plusieurs années, des quantités considérables de sulfate de cuivre pour le traitement des maladies cryptogamiques de la vigne (mildew, etc.).

Au nombre des produits employés habituellement pour falsifier ce sel de cuivre, il faut surtout distinguer le sulfate de fer. Cela s'explique facilement, puisque le prix de ce dernier est environ six fois moindre. On voit la prime donnée aux falsificateurs par cet écart de prix et l'intérêt qu'a l'acheteur de pouvoir déceler le fer dans le cuivre par un procédé rapide, sensible et à la portée de ceux qui ne sont pas familiarisés avec les manipulations chimiques.

Le procédé que je propose consiste à faire dissoudre dans l'eau distillée le sulfate de cuivre à examiner, de façon à obtenir une solution au dixième ; on prépare une solution d'hyposulfite de soude au même titre ; on ajoute, dans un tube à essais, quantités égales de chacune des deux solutions précédentes ; on agite pour obtenir un mélange intime des deux liquides ; au bout de deux heures environ, si le sulfate de cuivre est pur, il se produit un précipité vert-clair, légèrement teinté de jaune ; au bout de vingt-quatre heures, le précipité devient jaune-serin, et les parois du tube sont tapissées de cristaux jaunes, constitués par un *hyposulfite double de cuprosum et de sodium*, dont la formule est :

$$2(Na^2O,S^2O^2),\ 3Cu^2O,SO^2) + 5H^2O.$$

Ce sel de cuivre est connu sous le nom de *sel de Lenz*.

Si le sulfate de cuivre est souillé par du sulfate de fer, le précipité est, en partie, constitué par un dépôt de couleur jaune-d'ocre, qui tranche très bien sur le jaune du sel de Lenz.

Ce précipité ocreux est un produit secondaire qui s'est formé dans la réaction et qui est un sulfite ferrique basique

$$(SO^3)^3(Fe^2) + 8FeO^3 + 21H^2O.$$

Un moyen plus rapide et plus sûr consiste à ajouter à la solution de sulfate de cuivre un excès de solution d'hyposulfite de soude, de façon à redissoudre le sel de Lenz et à obtenir une solution incolore. L'addition d'une solution de ferrocyanure de potassium provoque immédiatement un précipité bleu-pâle, qui devient plus coloré et bleu de Prusse par le repos, s'il y a du fer, tandis que le précipité est blanc grisâtre, s'il y a absence de fer.

La présence du zinc est indiquée par un précipité blanc cailleboté.

Dans le cas où l'hyposulfite de soude n'est pas en excès dans la solution de sulfate de cuivre, et si l'on ajoute de l'alcool à 90°, il se forme immédiatement un précipité jaune-serin, si le cuivre est exempt de fer, et jaune plus foncé s'il y a du fer.

Dans le premier cas, l'addition de solution de prussiate de potasse produit un précipité de couleur chocolat ou mauve, selon les proportions de réactif, et, dans le second cas, c'est-à-dire en cas de présence de fer, la coloration du précipité varie de la nuance café au lait au violet bleuâtre, selon les doses des réactifs en présence ; mais les colorations observées sont absolument tranchées par comparaison avec une solution type de sulfate de cuivre pur.

Le réactif que je préconise, et que j'ai découvert un peu au hasard, je le confesse, est très sensible. Il est, en outre, d'un emploi très commode et à la portée de tous, même des viticulteurs, puisqu'il ne nécessite aucune connaissance chimique ni l'emploi d'aucun appareil spécial. En effet, à la rigueur. la réaction peut être opérée dans un petit verre à liqueur, dans lequel on place les deux solutions ci-dessus indiquées ; on agite avec une baguette en bois tendre décortiqué. c'est-à-dire ne renfermant pas de tannin, ou mieux avec un agitateur en verre, qui constitue un accessoire de chimie très rudimentaire.

Sur un prétendu succédané du poivre.

A propos de l'article que nous avons publié sous ce titre dans le dernier numéro de ce Recueil, nous avons reçu de M. Ferdinand Jean, la lettre suivante :

« Monsieur le Directeur,

« Sous un nom autre que celui d'*Erviop*, j'ai eu récemment l'occasion d'examiner une graine donnée comme succédané du poivre et deux poudres imitant le poivre noir et le poivre blanc. qui me paraissent répondre exactement au signalement que M. Eugène Collin donne à l'*Erviop* dans les *Annales de chimie analytique* du 15 octobre dernier.

« J'ai soumis cette graine à M. Poisson, le savant aide-naturaliste du Muséum, qui, avec son extrême obligeance accoutumée, a bien voulu me confier que cette graine lui avait été soumise plusieurs fois depuis dix ans. et que c'est tout vulgairement de la vesce « chère aux pigeons », imprégnée d'une solution de

substances âcres, sternutatoires et aromatiques, et desséchée pour lui donner l'aspect ridé des grains de poivre.

« Je vous adresse deux certificats imprimés relatifs à ce prétendu succédané du poivre, dans la pensée que vous jugerez utile de les publier, car, à mon avis, on ne saurait trop protester contre de semblables certificats, destinés à couvrir scientifiquement la vente de pseudo-produits naturels.

« Veuillez agréer, etc. »

Les deux substances soumises à l'examen de M. F. Jean sont, comme l'*Erviop*, vendues sous des noms également fantaisistes : *Le Griffon* et *Le Mito.*

Nous publions ci-dessous le certificat sur lequel s'appuye le vendeur de l'un de ces produits pour vanter les qualités de sa marchandise auprès des épiciers :

INSTITUT CHIMIQUE

Laboratoire de chimie organique et toxicologie.

Bulletin d'analyse n° 9.

Examen du poivre composé LE GRIFFON.

Examen macroscopique. — Le produit spécial déposé au Tribunal de commerce de Lyon, sous le nom de poivre composé *Le Griffon*, est une poudre grise, possédant la propriété sternutatoire du poivre pulvérisé.

Examen microscopique. — Il ne révèle rien de particulier. On y voit des cellules polyédriques, pour la plupart déformées par le broyage, remplies de grains d'amidon qui prennent une teinte bleu-violacé par l'eau iodée, des débris de cellules épidermiques, quelques cellules scléreuses, et çà et là des matières résineuses.

Composition *du griffon.*			Analyse comparative du poivre noir.	Analyse comparative du poivre blanc.
Matières organiques azotées		17.62	11.7	11.1
Matières organiques non azotées	matières grasses	4.16	1.5	1.5
	matières extractives	62.77	69.9	72.3
Matières minérales (cendres)		3.05	4.6	1.9
Eau (humidité)		12.40	12.3	13.2
		100.00	100.00	100.00

Conclusions. — L'analyse chimique et l'examen microscopique de ce produit montrent, d'une part, que sa composition est

voisine de celle du poivre, dont il doit posséder les propriétés, et, d'autre part, qu'il ne renferme pas de substances toxiques, nuisibles à la santé, ce qui m'autorise à conclure que son usage, comme succédané du poivre ordinaire, ne me paraît présenter aucun danger.

Lyon, le 28 mai 1904.

V.-H. VITTENET,
Préparateur de chimie organique et toxicologie à la Faculté de médecine de Lyon.

Le bulletin d'analyse du *Mito* est conçu dans les mêmes termes, sauf quelques variantes insignifiantes, et émane du même chimiste.

Dès lors qu'il plaisait à M. Vittenet de se montrer assez complaisant pour ne pas dire que les produits qui lui étaient soumis n'étaient autre chose que de la vesce, et pour donner à ses bulletins d'analyse une apparence scientifique susceptible d'autoriser les vendeurs à présenter cette vesce comme succédané du poivre, il est peut-être regrettable qu'il ait cru devoir faire suivre son nom de l'indication de la fonction officielle qu'il occupe à la Faculté de médecine de Lyon. Il nous semble que les établissements de l'Etat ne peuvent permettre à leur personnel des écarts susceptibles de compromettre le bon renom dont ils doivent jouir.

La poudre de coques d'amandes dans la falsification des matières alimentaires.

A titre de document, nous publions la lettre suivante et la réponse qui lui a été faite.

« Marseille, le 7 septembre 1904.

« M. Ferdinand Jean, Paris.

« Inclus je vous remets tarif à mes *poudres de coques d'amandes*, qui se font en toutes finesses, et dont, par même courrier, je vous adresse quelques petits échantillons aux tamis 20, 100 et 180. (Les différences de couleurs sont dues aux différences de finesses).

« Ces poudres sont actuellement employées en chocolaterie, biscuiterie, droguerie, herboristerie, ainsi que pour le *vieillissement* et l'aromatisation des vins et des alcools.

« Pourriez-vous, en tenant compte des prix cotés, lesquels, dans certains cas de transport moins onéreux, pourraient être abaissés de 1 à 2 francs les 100 kilos, m'indiquer d'autres emplois possibles *importants* dans l'industrie?

substances âcres, sternutatoir... ...faites sur vos in-
pour lui donner l'aspect ... ...100 kilos et de 1 franc
« Je vous adress... ...passer directement.
tendu succédané d... ...la chocolaterie et les vins et
utile de les publi... ...dérangement, chacun environ
contre de sembl...
ment la vente ... Monsieur, bien sincèrement.
« Veuillez ...

« EDMOND CLAVEL.

Les deu... ...disposer encore de 200.000 à 300.000 kilos
comme l'... ...campagne 1904-1905. »
Le Griff...

Nou... M. Edmond Clavel,
vend... 106, rue de la République, Marseille.
mar...

« Votre lettre du 7 septembre et vos échantillons de *poudre de coques d'amandes*, préconisée pour la chocolaterie, biscuiterie, etc., etc., ne peuvent m'intéresser que comme membre de la Commission internationale pour la répression des falsifications, et je vous remercie de m'avoir fourni la preuve du grand emploi de cette matière pour la fraude des matières alimentaires.

« FERDINAND JEAN. »

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'iodomercurate de potassium, réactif des phosphure, arséniure et antimoniure d'hydrogène. — M. LEMOULT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 5 septembre 1904).— Lorsqu'on met en présence le réactif de Nessler et le phosphure d'hydrogène (PH^3), on obtient un précipité jaune-orangé cristallin, qui s'altère rapidement en donnant une masse groudronneuse ; cette altération est due à l'alcalinité de la liqueur. Si l'on prend de l'iodomercurate de potassium neutre et qu'on le mette en présence du phosphure d'hydrogène pur, préparé par le procédé de M. Riban et dilué par l'hydrogène ou l'acide carbonique, on observe la formation d'un corps chatoyant, cristallin, jaune-orangé, qui rougit et qui prend finalement l'aspect de l'aventurine ; avec le phosphure non dilué, on obtient un produit amorphe, de couleur plus rouge, mais de même composition. La réaction se poursuit jusqu'à ce que tout le mercure ait été précipité ; le mélange contient alors de l'io-

ure de potassium et est devenu acide grâce à l'acide iodhydrique formé.

La formule du composé qui se forme est PHg^3I^3 ; c'est un iodophosphure de mercure. Sa formation répond à l'équation

$$PH^3 + 3HgI^2 = 3HI + PHg^3I^3$$

L'eau froide et l'eau chaude le décomposent en se chargeant d'acide iodhydrique ; les alcalis le décomposent également ; il se forme un iodure et une masse noire qui se décompose à son tour en donnant du phosphure d'hydrogène, du mercure métallique et un phosphite alcalin. Les hydracides aqueux sont sans action sur lui, mais AzO^3H et l'eau régale l'attaquent vivement.

L'arséniure d'hydrogène, dilué par l'hydrogène, réagit de la même façon. mais plus lentement. sur l'iodomercurate de potassium ; il se forme un précipité cristallin, de couleur brun clair, dont la préparation et les propriétés ressemblent à celles de l'iodophosphure de mercure, mais résistant davantage aux alcalis. Sa formule est $AsHg^3I^3$.

L'antimoniure d'hydrogène réagit plus lentement encore sur l'iodomercurate de potassium ; il se forme des cristaux d'un brun-noirâtre, d'aspect chatoyant.

Caractérisation de quelques bases métalliques par l'eau oxygénée et la soude. — M. P. LEMAIRE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1904). — Lorsqu'on ajoute, à une solution d'un sel métallique autre que les sels alcalins ou alcalino-terreux, 1 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes et quelques gouttes de lessive des savonniers, il se produit un précipité dont la diversité de coloration est plus grande qu'avec la soude seule ; cette réaction peut servir à caractériser quelques bases métalliques, surtout si l'on opère avec les solutions acides obtenues après la séparation classique à l'hydrogène sulfuré et au sulfhydrate d'ammoniaque.

1° MÉTAUX PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ EN MILIEU CHLORHYDRIQUE.

A. *Métaux à sulfure soluble dans le sulfure jaune d'ammonium* (*étain, antimoine, or, platine, arsenic*). On opère avec la solution chlorhydrique des sulfures, privée d'hydrogène sulfuré après ébullition, ou avec la solution dans l'eau régale, également privée d'hydrogène sulfuré :

Formation d'un précipité *blanc* . . . . ÉTAIN, ANTIMOINE.
— — *noir-brun* . . OR.

Dans le cas d'un précipité blanc, on ajoute un excès de

soude, puis une goutte d'une solution nitrique de nitrate de bismuth :

Formation d'un précipité *noir* . . . . ÉTAIN AU MINIMUM.

B. *Métaux à sulfure insoluble dans le sulfure jaune d'ammonium* (*plomb*, *bismuth*, *cuivre*, *argent*, *cadmium*. *mercure*, *platine*). Il faut distinguer le groupe des métaux précipités par l'ammoniaque en excès (plomb et bismuth), et la réaction est faite avec la solution nitrique :

Formation d'un précipité *brun-rouge brique* PLOMB.
— — *jaune clair* . . . BISMUTH.

Le précipité avec le plomb étant soluble dans un grand excès de soude, dans le cas de formation d'un précipité *brun-rougeâtre*, si, après addition d'une quantité suffisante de lessive des savonniers, il reste un précipité *jaune*, il y a présence simultanée de . . . . PLOMB et BISMUTH.

Avec le groupe des métaux restant en solution avec un excès d'acide nitrique (cuivre, cadmium, argent), si la solution nitrique des sulfures, privée par ébullition d'hydrogène sulfuré, n'a pas donné de précipité par l'ammoniaque en excès (absence de bismuth et de plomb), on effectue la réaction directement dans cette solution nitrique :

Formation d'un précipité *vert-pré* . . . CUIVRE.
— — *blanc* . . . . CADMIUM.
— — *noir* ou *gris* . ARGENT.

Dans le cas de présence du bismuth ou du plomb, on évapore la solution ammoniacale provenant de la séparation de ces métaux; on calcine; on reprend par AzO^3H, afin de faire la réaction. Si l'on ajoutait de l'eau oxygénée et de la soude dans la solution ammoniacale, le mélange resterait *bleu* avec le cuivre, mais on obtiendrait un précipité avec le cadmium et avec l'argent.

Avec le groupe des métaux dont les sulfures sont insolubles en partie ou en totalité dans le sulfure jaune d'ammonium et insolubles dans l'acide nitrique (mercure, platine), la réaction est faite dans la solution dans l'eau régale privée d'hydrogène sulfuré par ébullition :

Formation de précipité *jaune noircissant*. MERCURE.
Pas de précipité à froid . . . . PLATINE.

2° MÉTAUX PRÉCIPITÉS PAR LE SULFURE JAUNE D'AMMONIUM EN MILIEU NITRIQUE OU CHLORHYDRIQUE.

C. *Métal à sulfure soluble dans le carbonate d'ammoniaque* (*uranium*). La solution du sulfure dans le carbonate d'ammoniaque

est traitée à l'ébullition par un excès d'HCl ; on filtre, et, dans le filtratum, on obtient, par la réaction :

Formation d'un précipité *jaune* . . . . URANIUM.

D. *Métaux à précipité soluble dans l'acide chlorhydrique dilué* (*zinc, aluminium, chrome, fer, manganèse*). La solution chlorhydrique, privée d'hydrogène sulfuré par ébullition avec quelques gouttes d'AzO^3H, sert à produire la réaction :

Formation de précipité	*blanc*	ZINC, ALUMINIUM.
— —	*verdâtre*	CHROME.
— —	*brun-rougeâtre* .	FER.
— —	*brun-noirâtre*. .	MANGANÈSE.

Les précipités dus à la présence du zinc, de l'aluminium, du chrome étant seuls solubles dans un excès de soude, il est facile de caractériser ces métaux en présence du fer et du manganèse; après avoir obtenu le précipité *brun-noirâtre* ou *brun-rougeâtre* au moyen de la soude, on filtre; dans le filtratum, on ajoute HCl goutte à goutte, pour saturer en partie l'alcali ; la présence du zinc, de l'aluminium et du chrome sera caractérisée par la formation d'un précipité.

E. *Métaux à sulfure noir insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué* (*nickel, cobalt*). L'eau oxygénée et la soude sont ajoutées dans la solution des sulfures par l'eau régale, privée de l'hydrogène sulfuré par ébullition :

Formation d'un précipité	*vert pâle*. . .	NICKEL.
— —	*noir-brunâtre*.	COBALT.

Bromure de potassium comme indicateur dans le dosage des sucres réducteurs par la liqueur de Fehling. — M. le Dr PIO BERTI (*Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie* de juin 1904). — Si l'on place sur une plaque de porcelaine deux petits cristaux de bromure de potassium, qu'on humecte l'un de ces cristaux avec une goutte d'eau distillée et l'autre avec une solution de sulfate de cuivre à 0,05 p. 1.000, qu'on fasse tomber ensuite 1 goutte de SO^4H^2 pur sur chaque cristal, le premier jaunit, à cause du brome mis en liberté, tandis que l'autre prend une coloration violette, due au bromure de cuivre anhydre qui se forme.

M. Pio Berti a appliqué le bromure de potassium comme indicateur à des essais ayant pour but de doser les sucres réducteurs dans la mélasse, c'est-à-dire dans un produit qui, à cause de sa coloration, se présente dans les plus mauvaises conditions pour qu'on puisse saisir la fin de la réaction. Il a pris une mélasse renfermant 0,057 p. 100 de sucre réducteur, dosé par la méthode pondérale ; il a pesé 400 gr. de cette mélasse dans un ballon de

deux litres, qu'il a rempli d'eau ; il a déféqué au moyen du sous-acétate de plomb ; il a filtré ; dans 1 litre du filtratum, il a précipité l'excès de sous-acétate de plomb à l'aide du sulfate de soude, et il a complété deux litres ; il a filtré de nouveau 100 gr. de ce deuxième filtratum, renfermant 10 gr. de mélasse, soit 0,0057 de sucre réducteur ; il a pris quatre portions de 200 cc. de ce filtratum, et chacune de ces portions a été additionnée d'une quantité déterminée de glucose très pur, après quoi le sucre réducteur a été dosé à l'aide de la liqueur de Fehling.

Pour se rendre compte de la fin de la réaction avec le bromure de potassium, M. Pio Berti a appliqué deux fragments superposés de papier à filtrer sur une plaque de porcelaine ; il a fait tomber sur eux, avec une baguette de verre, une goutte du liquide en ébullition, ce qui suffit pour mouiller l'endroit correspondant de la plaque de porcelaine ; il a enlevé alors le papier à filtrer ; il a placé, à l'endroit mouillé, un cristal de bromure de potassium, et il a humecté, à côté, un autre cristal avec une goutte d'eau distillée ; il a traité ensuite par SO^4H^2, et il a obtenu une coloration violette autour du cristal de bromure de potassium humecté par le liquide sucré ; la coloration s'affaiblit au fur et à mesure que le cuivre est réduit ; elle reste néanmoins très sensible jusque vers la fin de la réaction. M. Pio Berti a ainsi retrouvé, dans chacune des quatre liqueurs, la quantité totale du sucre réducteur qu'elle contenait, sauf de très faibles différences pouvant être considérées comme contenues dans les limites des erreurs d'analyses.

Dosage du chlore urinaire. — MM. VILLE et DERRIEN (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de juillet 1904). — Pour le dosage des chlorures urinaires, on a recours à des procédés volumétriques qui, sans être aussi précis que la méthode pondérale, offrent cependant une exactitude suffisante pour les besoins de la clinique. Ces procédés volumétriques étant assez nombreux, MM. Ville et Derrien ont jugé intéressant de comparer les résultats qu'ils donnent. Leur examen a porté sur les méthodes suivantes :

1° La *méthode Charpentier*, attribuée à tort à Volhard, consistant à précipiter les chlorures par un excès de nitrate d'argent en liqueur nitrique et à déterminer l'excès d'argent par le sulfocyanure d'ammonium en présence d'un sel ferrique.

2° La *méthode de Mohr*, consistant à détruire la matière organique par une calcination en présence d'un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude, et à titrer le chlore, dans le produit de la calcination, en présence du chromate de potasse ;

3° La *méthode de Mohr modifiée par Denigès*, différant de la précédente en ce que la matière organique est détruite à l'ébullition par le permanganate de potasse ;

4° La *méthode de Mohr modifiée par Loubiou,* qui conseille de détruire la matière organique de l'urine à froid à l'aide du bioxyde de plomb ;

5° La *méthode de Mohr modifiée par Freund et Topfer,* qui consiste à opérer sur 10 cc. d'urine, qu'on additionne de 2 cc. 5 d'une solution d'acétate de soude acétique (10 p. 100 d'acétate de soude et 3 p. 100 d'acide acétique), puis de 20 cc. d'eau distillée et de 10 gouttes d'une solution au dixième de bichromate de potasse ; l'acétate de soude acétique aurait, d'après Freund et Topfer, la propriété d'annihiler l'action des substances, autres que les chlorures, pouvant agir sur le nitrate d'argent.

Les essais de MM. Ville et Derrien ont porté sur des urines normales et sur des urines pathologiques ; ils ont été effectués sur 10 cc. d'urine, et chaque cc. de la solution de nitrate d'argent employée (29 gr. 07 p. 1000) correspondait à 1 centigr. de chlorure de sodium.

Ces essais leur ont permis de constater que les résultats fournis par le procédé Mohr modifié par Freund et Topfer correspondent à ceux du procédé qui consiste à opérer directement sur l'urine, ce qui prouve que l'acétate de soude acétique n'annihile point l'action que peuvent exercer sur le nitrate d'argent les substances autres que les chlorures.

Les procédés de Mohr, de Denigès et de Loubiou donnent des chiffres à peu près identiques à ceux qu'on obtient avec le procédé de Charpentier, qui est considéré, à juste titre, comme l'un des plus exacts. Pour toutes les urines normales dont la densité est supérieure à 1,010, les résultats obtenus par ces divers procédés cessent de concorder avec ceux que donne le procédé direct ; l'écart augmente avec la densité et d'une manière sensiblement proportionnelle ; l'augmentation est environ de 0 gr. 07 par millième de densité pour 1 litre d'urine.

La même progression existe pour les urines albumineuses, mais il n'en est pas de même pour les urines sucrées ou du moins pour toutes les urines sucrées ; il n'en serait de même que pour les urines qui, abstraction faite de l'influence du sucre sur la densité, auraient une densité supérieure à 1,010. Il est facile de se rendre compte de l'influence exercée par le sucre en utilisant les tables de Windisch, d'après lesquelles une variation de 2 gr. 60 de glucose pour 1000 de liquide fait varier de 1 millième la densité de ce liquide. Supposons une urine contenant 29 gr. de glucose par litre ; 29 gr. correspondent à 11 fois 2 gr. 60 ; l'influence du glucose sur la densité est donc de 11 millièmes, et, si la densité de l'urine est de 1.024, on peut considérer cette densité comme étant de 1.013 en faisant abstraction de l'influence exercée sur la densité par le sucre.

Donc, pour une urine normale, pour une urine albumineuse ou pour une urine sucrée dont la densité aura été corrigée comme

nous venons de le dire, si la densité de ces urines dépasse 1,010, les résultats obtenus par les divers procédés ci-dessus énumérés sont inférieurs à ceux que donne le dosage effectué directement sur l'urine, et la différence est de 0 gr. 07 par millième de densité pour 1 litre d'urine. En prenant l'exemple cité plus haut d'une urine de densité 1,013, l'écart entre les résultats serait de 3×0 gr. 07 = 0 gr. 21.

La relation qui existe entre la densité et la valeur des différences observées est rendue manifeste lorsqu'on opère sur une même urine dont on diminue la densité en la diluant. Si l'on prend une urine de densité 1,025, c'est-à-dire d'une densité dépassant 1,010 de 15 millièmes, l'écart entre les résultats sera de 15×0 gr. 07 = 1 gr. pour 1000 ; si l'on dilue cette même urine de manière à amener sa densité à 1,013, l'écart n'est plus que 3×0 gr. 07 = 0 gr. 21.

De ce qui précède, il résulte que, tant que la densité de l'urine n'est pas supérieure à 1,010, les nombres fournis par le procédé direct ou par les autres procédés sont sensiblement identiques. On peut donc, en toute sécurité, doser les chlorures dans l'urine en opérant directement sur l'urine ; il faut seulement prendre la précaution de diluer les urines de densité supérieure à 1,010, de manière à ramener à 1,010 cette densité, sauf à tenir compte, dans les calculs, de la quantité d'eau ajoutée.

Au lieu de diluer l'urine, on peut doser le chlorure directement sur cette urine, et, après le dosage terminé, retrancher du chiffre trouvé le produit obtenu en multipliant 0 gr. 07 par le nombre de millièmes de densité qui dépassent 1,010.

De toute façon, on pratique le dosage en étendant l'urine de 10 fois son volume d'eau.

Ces diverses indications s'appliquent aux urines albumineuses et aux urines sucrées dont on a corrigé la densité d'après les données de Windisch.

Epuration bactérienne des eaux de source et de rivière au moyen des sables fins non submergés. — MM. MIQUEL et MOUCHET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 juillet 1904). — Dans une précédente note (1), MM. Miquel et Mouchet ont fait connaître un procédé permettant d'épurer et de rendre inoffensives les eaux de source suspectes et les eaux de rivière fortement contaminées ; le procédé qu'ils ont indiqué consiste à faire couler l'eau à épurer à travers une couche de *sable fin non submergé*, et, d'après leurs expériences, ce mode d'épuration permet d'obtenir 576 litres d'eau par jour pour chaque mètre carré de surface du filtre, en donnant à la couche de sable fin une hauteur de 1 mètre. De nou-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1904*, p. 312.

veaux essais ont permis à MM. Miquel et Mouchet de constater que le volume d'eau épurée peut être porté à 2 mètres cubes par mètre carré de surface du filtre; le sable fin de la Seine peut être substitué au sable de Fontainebleau dont ils s'étaient servis dans leurs premières expériences.

Le filtre doit être disposé de la manière suivante : on commence par noyer un drainage dans une couche de gros gravier ; on recouvre celui-ci d'une couche de 8 à 10 centimètres de gravillons, qu'on recouvre d'une couche de sable ordinaire de 10 centimètres; sur cette couche, on place, en le pilonnant et après l'avoir humecté, une couche de sable fin de 1 mètre à 1 mètre 30 ; par-dessus le sable fin, on met une couche de gros gravier, qui facilite la répartition de l'eau à épurer sur la surface du sable filtrant et qui empêche les affouillements de se produire.

Si l'eau à épurer est sale, on recouvre la couche de sable fin d'une couche de sable de grosseur moyenne, qui retient les impuretés et qu'on peut remplacer facilement, sans toucher au sable fin.

Une eau de l'Ourcq contenant 200.000 bactéries par cc. ne contient plus que 50 à 80 microbes après avoir traverséce filtre.

MM. Miquel et Mouchet ont constaté que, dans un filtre fonctionnant depuis deux ans dans leur laboratoire avec de l'eau de l'Ourcq, le sable fin n'a pas perdu sa perméabilité.

En résumé, après avoir étudié l'épuration bactérienne des eaux de rivières par les *filtres à sable submergé*, après avoir consacré plusieurs années à l'épuration des eaux de source par la maturation artificielle des bassins filtrants, au moyen de précipités divers (oxyde de fer, alumine, etc.), ou par l'addition méthodique de substances argileuses, MM. Miquel et Mouchet ont reconnu que les *filtres à sable fin non submergé* présentent, sur ces divers procédés, une supériorité incontestable, s'accusant par une constance absolue dans l'épuration et par un défaut de fragilité qui en augmente considérablement la sécurité.

Nouvelle méthode de dosage de l'antipyrine. — M. P. LEMAIRE (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux*, 1904, p. 225). — L'iode a été proposé, en 1889, par M. Manseau, pour effectuer le dosage approché de l'antipyrine ; le titrage est basé sur la combinaison des deux corps suivant leur poids moléculaire ; MM. Manseau et Schuyten opèrent en milieu aqueux ; M. Bougault emploie des solutions alcooliques et fait intervenir le sublimé, de façon à rendre la réaction instantanée et le dosage plus exact ; M. Kippenberger, enfin, ajoute un acide minéral et forme ainsi une combinaison nécessitant deux molécules d'iode pour une d'antipyrine.

Une deuxième méthode de titrage est celle de M. Causse, qui utilise l'action de l'acide arsénique sur l'antipyrine ; 2 molécules d'analgésine sont oxydées à chaud aux dépens d'une molécule d'acide ; après refroidissement. on détermine, au moyen d'une solution titrée d'iode, l'acide arsénieux formé, et l'on en déduit la quantité d'antipyrine mise en expérience.

Dans un troisième mode de dosage, on met à profit une des colorations que produit l'antipyrine au contact des acides nitrique ou nitreux seuls, ou en présence de SO^4H^2 ; c'est la formation de la nitroso-antipyrine qui a été utilisée pour le titrage colorimétrique : sous l'action de l'azotite de soude et de SO^4H^2, la solution diluée d'antipyrine devient vert-bleu, et sa teneur est déterminée par comparaison avec la coloration obtenue, dans les mêmes conditions, avec une solution d'analgésine de titre connu.

Le nouveau procédé de dosage proposé par M. Lemaire est basé sur la combinaison, molécule à molécule, de l'antipyrine avec l'acide picrique : lorsqu'on mélange des solutions aqueuses des deux composés, il se forme rapidement à froid un précipité cristallin (1) ; le précipité formé étant légèrement soluble ou dissocié par l'eau, on opère en présence d'un excès d'acide picrique ; la détermination, dans une partie quelconque du filtratum, de l'acide picrique en excès permet de déduire la quantité d'antipyrine mise en essai.

Deux solutions titrées sont nécessaires pour le titrage : une solution de soude N/10 et une solution d'acide picrique N/20.

Pour préparer cette dernière, on fait dissoudre à chaud, dans environ 1 litre d'eau, un peu plus de 11 gr. 45 d'acide picrique pur ; après complet refroidissement, on ajoute, dans 50 cc. de solution filtrée, 4 à 5 gouttes de solution de phtaléine du phénol, puis, peu à peu, de la soude N/10, jusqu'à virage au rouge ; a étant le nombre de cc. de soude employés, supérieur à 25 cc., la quantité d'eau à ajouter au volume V de la liqueur picriquée non utilisée dans l'essai sera, pour la rendre N/20 : $\frac{(2a - 50)\,V}{50}$.

On prend, dans un verre à expérience, 5 cc. d'une solution à 5 p. 100 de l'antipyrine à examiner, puis on ajoute, en agitant, 50 cc. d'acide picrique titré ; on filtre, et, dans 25 cc. du filtratum, on verse 4 à 6 gouttes de solution de phtaléine du phénol, puis, goutte à goutte, au moyen d'une burette, de la solution alcaline N/10, jusqu'à virage au rouge. Soit n le nombre de cc. employés ; la proportion d'antipyrine est donnée par la formule :

$$(50 - n \times 4{,}4) \times 0{,}0094.$$

(1) La forme en fougères de ces cristaux permet de les différencier facilement au microscope des nombreux picrates d'alcaloïdes décrits par Popoff.

Le résultat obtenu, multiplié par 4, indique le poids d'antipyrine contenu dans 1 gr. du produit essayé.

Le dosage terminé, on peut recueillir les cristaux de picrate d'antipyrine formés, au besoin les faire cristalliser à nouveau, puis, après les avoir séchés, en prendre le point de fusion. L'intérêt qui s'attache à cette détermination consiste à établir le caractère qui a été indiqué comme l'un des meilleurs pour la différenciation entre l'antipyrine vraie et l'iso-antipyrine. L'iso-antipyrine de Lederer, produit de l'oxydation de la méthylphénylpyrazolidone par le perchlorure de fer, serait, en effet, un corps jouissant des mêmes propriétés physiologiques que l'antipyrine de Knorr, ayant même point de fusion, mêmes caractères de solubilité et des réactions identiques ; il serait assez difficile de distinguer les deux isomères, dont l'un, l'iso, serait assez toxique, et, à côté de quelques légères différences, on a signalé un moyen de distinction par le point de fusion des picrates : le picrate d'iso-antipyrine fondrait à 168 degrés, tandis que celui d'antipyrine vraie fond à 187 degrés.

On peut obtenir un dosage approximatif en appliquant la méthode colorimétrique au procédé de dosage précédent : après avoir précipité l'antipyrine par l'acide picrique en excès, la coloration de la solution filtrée est comparée, au moyen d'un colorimètre, à celle de la solution titrante ; on en déduit la quantité d'acide picrique disparue et, par suite, le poids d'antipyrine mise en expérience.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai commercial du plomb par voie humide. — M. H. A. GUISS (*Engineer. and mining Journ.*, 1904, p. 221). — L'auteur fait une étude de la méthode au molybdate d'ammoniaque, particulièrement en ce qui touche les minerais de plomb bas titre et la présence de la chaux.

La méthode suivante donne de bons résultats : le plomb est converti en sulfate, qui est ensuite mis en digestion avec de l'acétate d'ammoniaque ; la solution d'acétate de plomb est filtrée, et le plomb précipité sous forme de chromate par un excès connu de solution titrée de chromate de potassium ; le précipité est filtré et lavé, puis le filtratum est acidifié par 25 cc. d'HCl dilué de son volume d'eau ; on ajoute 0 gr. 5 d'iodure de potassium, et l'iode libéré est dosé avec une solution titrée d'hyposulfite de soude.

La solution de chromate de potassium est à 9 gr. 4 par litre ; 1 cc. de cette solution précipite 10 milligr. de plomb.

La solution d'hyposulfite est à 36 gr. par litre; 1 cc. correspond à 1 cc. de la solution de chromate de potassium.

En présence de l'antimoine, on obtient des résultats trop faibles, à cause de l'imparfaite solubilité du sulfate de plomb dans une solution légèrement acide d'acétate d'ammoniaque et en présence d'un résidu d'oxyde d'antimoine.

Cette difficulté disparaît en prolongeant la durée de la digestion et en employant une solution d'acétate d'ammoniaque légèrement ammoniacale. Dans ce cas, avant l'addition du chromate de potassium, on acidule faiblement par l'acide acétique. Avec des quantités de plomb inférieures à 1 p. 100, il est nécessaire d'avoir au moins un volume de 10 cc. d'acétate d'ammoniaque concentré et de diluer à un volume n'excédant pas 50 cc. avant l'addition du chromate de potassium.

Pour les minerais de plomb calcaires, on emploie une méthode plus rapide : on fait digérer 1 à 5 gr. de l'échantillon dans un vase de 250 cc., avec 3 à 5 cc. d'AzO^3H et 15 cc. d'HCl concentré, jusqu'à complète attaque et jusqu'à ce qu'il reste environ 8 cc. du mélange acide; on ajoute lentement un petit excès d'AzH^3 diluée, puis de l'acide acétique à 80 p. 100, en agitant vigoureusement à chaque addition, jusqu'à faible odeur acétique; on ajoute alors 5 cc. d'acétate d'ammoniaque concentré; si le minerai ne contient pas d'antimoine ou de silice gélatineuse séparée et si le résidu siliceux est en faible quantité, on ajoute sans filtrer au liquide chaud environ 10 cc. d'une solution de chromate de potassium à 10 p. 100; le contenu du vase, dans ces conditions, ne doit pas dépasser 50 cc.; après agitation, on laisse déposer le chromate de plomb, et l'on filtre; le chromate de plomb granulé ne passe pas au travers du filtre; on lave à l'eau chaude contenant 0,5 p. 100 d'acide acétique, et l'on redissout ensuite tout ce qui est sur le filtre, dans la fiole primitive, à l'aide d'HCl dilué de son volume d'eau et chaud; dans la fiole, on ajoute 0 gr. 5 à 2 gr. d'iodure de potassium, puis on titre à l'aide de l'hyposulfite de soude.

En employant ainsi seulement une petite quantité d'iodure de potassium et une solution légèrement forte en acide (environ 50 cc. d'HCl à 1/2 dans un volume total de 200 cc.) et titrant à une température douce, le plomb n'a pas de tendance à former de l'iodure de plomb, qui gênerait le virage final de l'empois d'amidon.

Cette méthode est inapplicable en présence de l'antimoine ou de quantités considérables de bismuth ou d'argent, et elle est moins satisfaisante pour les minerais siliceux que la méthode précédente au sulfate-chromate.

P. T.

Titrage de l'hypochlorite de chaux. — MM. ROBERTO et RONCALLI (*Industria chimica*, 1904, p. 93). — La méthode est basée sur ce fait que le chlore, mis en présence du sulfate d'hydrazine, donne lieu à un dégagement d'azote

$$Az^2H^4H^2SO^4 + 2Cl^2 = Az^2 + 4HCl + SO^4H^2$$

Dans un ballon muni d'un tube à robinet et d'un tube à dégagement, on introduit 2 à 3 gr. de sulfate d'hydrazine, 100 cc. d'eau et 30 cc. de SO^4H^2 ; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute peu à peu 100 cc. d'une solution trouble à 10 gr. par litre de l'hypochlorite de chaux à essayer, sans interrompre l'ébullition. Le volume d'azote est mesuré dans une éprouvette graduée et ramené à 0 degré et 0 m. 76. A. D.

Précipitation des sels cuivriques par la potasse. — M. L. DE KONINCK (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes* de février 1904). — Clowes et Coleman prétendent que les alcalis ne précipitent pas complètement le cuivre en présence d'une forte proportion de nitrate alcalin. M. de Koninck a vérifié le fait et il l'a reconnu inexact. Il a pris 0 gr. 20 de chlorure de cuivre, qu'il a dissous dans 100 cc. d'eau, et il a ajouté à la solution 1 gr. de nitrate de potasse, c'est-à-dire un excès considérable ; en traitant la solution par une solution de potasse hydratée binormale, il a obtenu un précipité d'abord bleuâtre, qui est devenu noir sous l'action de la chaleur, et le filtratum ne contenait plus de cuivre.

Il est probable que l'action dissolvante, constatée par Clowes et Coleman et attribuée par eux au nitrate de potasse, était due à l'emploi d'un grand excès d'alcali, ou à la présence de matières organiques dans le réactif. On sait, en effet, que la potasse, en solution concentrée, dissout de l'oxyde de cuivre, même en l'absence de matières organiques ; comme toutes les liqueurs cuivriques alcalines, cette solution est bleu foncé.

M. de Koninck s'en est assuré en faisant usage, d'une part, de potasse purissime de Merk et, d'autre part, de soude préparée au moyen du sodium ; la potasse réduisait une notable proportion du permanganate de potasse, ce qui indiquait la présence de matières organiques, provenant vraisemblablement de l'alcool qui avait servi à la préparation de cette potasse ; rien de pareil ne se produisit avec la soude.

Un réactif des hyposulfites. — M. GABRIEL DE LA PUERTA (*Anales de la Sociedad espanola de fisica y quimica*, 1904, nº 10). — Une petite quantité d'hyposulfite, dissous dans l'eau, donne, avec le molybdate d'ammoniaque en solution nitrique, une coloration jaune-rougeâtre, ne tardant pas à virer au bleu.

La solution de molybdate ne doit pas contenir un excès d'acide, qui précipiterait le soufre des hyposulfites. Cette coloration bleue paraît être due à un oxyde de molybdène (Mo^2O^5), qui se formerait par l'action réductrice de l'hyposulfite.

Cette réaction peut être considérée comme spécifique pour les hyposulfites dans l'analyse des eaux minérales. G. P.

Dosage du potassium. — M. G. TURCO (*Annuari Soc. chim. Milano*, 1904, p. 27). — Le réactif précipitant est l'azotite cobaltico-sodique, qu'on prépare au moment de l'emploi en mélangeant à parties égales les deux solutions suivantes :

A	Chlorure de cobalt.	9 gr. 58
	Acide acétique cristallisable. . . .	25 cc.
	Eau distillée. . . . . q. s. pour	500 cc.
B	Azotite de sodium	90 gr.
	Eau distillée. . . . . q. s. pour	500 cc.

La solution concentrée du sel à doser est acidulée avec 1 cc. d'acide acétique, traitée par 75 cc. de réactif et additionnée d'alcool à 96° en quantité suffisante pour obtenir un liquide alcoolique à 80° environ. Le précipité est abandonné au repos pendant 12 heures, filtré, lavé à l'alcool à 80°, séché à 110 degrés et pesé. Le poids du précipité, multiplié par 0,149, donne le poids du potassium. A. D.

Dosage du fer dans les sels ferriques. — MM. CARCANO et NAMIAS (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1904, p. 54). — La solution contenant le fer, oxydé par AzO^3H, est évaporée à siccité avec un excès d'HCl ; le résidu est dissous de façon à avoir un liquide contenant de 1 à 2 p. 100 de fer ; on neutralise avec le carbonate de soude ; on ajoute de l'HCl (5 à 10 p. 100) et 2 gr. d'iodure de potassium ; après quelques instants, on ajoute 5 à 10 gr. de chloroforme, et l'on dose l'iode libre avec la solution d'hyposulfite de soude. La réaction a lieu d'après la formule :

$$Fe^2Cl^6 + 2\,KI = 2\,FeCl^2 + 2\,KCl + I^2$$

A. D.

Nouveau densimètre. — M. JACOBSEN (*Bull. de la Soc. chimique de Belgique* de mai 1904). — Pour déterminer le poids spécifique d'un corps solide, on détermine généralement la différence de poids résultant du liquide déplacé par ce corps. M. Jacobsen a construit un appareil au moyen duquel il applique, comme l'ont fait avant lui Ozann, Wedding, Mac Kenna et Schumann, un principe consistant à mesurer le volume du liquide déplacé.

Cet appareil se compose d'un flacon de 2 à 3 cc., surmonté d'un tube B, de 12 centimètres de longueur, ouvert à sa partie supérieure, ayant un diamètre intérieur de 1 millimètre à 1 millimètre 1/2, parfaitement calibré et divisé en 100 divisions correspondant à 1 dixième de cc. Sur ce tube glisse un vernier permettant la lecture du dixième de chaque division, qui correspond donc à 1/10,000 de cc.

Le flacon porte un autre tube A, d'un diamètre de 5 millimètres environ, placé près du tube gradué et parallèlement à ce tube, portant à sa partie inférieure un trait *a*, et, à sa partie supérieure, une armature en cuivre solidement fixée, sur laquelle se fixe la partie C de l'appareil; celle-ci se compose d'un cylindre en cuivre, dans lequel glisse, au moyen d'un pas de vis, une tige *d*, terminée, à sa partie inférieure, par un piston *e*, garni d'un bon liège.

Pour se servir de l'appareil, on le fixe dans un grand bouchon de liège, qu'on place à son tour dans un grand récipient plein d'eau et servant de thermostat, car il est important de maintenir l'appareil à une même température pendant toute la durée de l'opération.

Pour prendre la densité d'un corps, on commence par emplir l'appareil jusqu'au trait *a*, de liquide, de préférence, d'essence de térébenthine; le tube B étant plus ou moins capillaire, le niveau de ce liquide sera plus élevé en B qu'en A : on note donc la hauteur du liquide en B; on introduit alors dans le tube A quelques décigrammes du corps dont on cherche la densité; le liquide monte en B et en A; on adapte alors la partie C de l'appareil sur le tube A, et, au moyen du piston *e*, on refoule le liquide dans le tube B, jusqu'à ce que le niveau affleure au trait *a*; on prend alors le volume du liquide déplacé. Le poids de la substance, divisé par ce volume, donne le poids spécifique.

Méthode de représentation graphique applicable à l'analyse des minerais et des terres.— M. NYSSENS (*Bull. de la Soc. chimique de Belgique*, 1904, p. 182). — Dans un carré de 10 centimètres, tracé sur du papier millimétrique, l'auteur indique, par des surfaces diversement colorées, les résultats des analyses; chaque élément a sa couleur propre, et, comme 1 millimètre carré représente 1/10.000, le tracé graphique est très sensible et permet de faire mention de faibles quantités.

L'application de ce procédé à l'analyse des terres offre de

sérieux avantages au point de vue démonstratif : un simple coup d'œil suffit pour se rendre compte tant de la nature de la terre (sableuse, argileuse, calcareuse) que de sa richesse.

A cet effet, les résultats que donne l'attaque successive du sol par les réactifs appropriés (eau, HCl, AzO^3H, SO^4H^2, acide fluorhydrique, etc.) sont groupés d'une manière rationnelle ; les matières organiques, l'azote et les éléments solubles dans HCl sont réunis dans la partie supérieure du carré ; l'argile et ses éléments constitutifs occupent en groupe la partie médiane, tandis que les feldspaths sont réunis à la base. Toutes ces surfaces sont entourées par celle représentant l'acide silicique libre (quartz), laquelle s'étend à toutes les parties du carré qui restent disponibles.

Dosage de l'acide tartrique à l'état de tartrate de zinc. — M. HERMANN LEY (*Pharmaceutische Zeitung*, 1904, p. 149). — Le procédé est basé sur la faible solubilité du tartrate de zinc dans l'eau et sur son insolubilité dans l'alcool et dans l'acide acétique.

On prend quelques décigr. d'acide tartrique, qu'on dissout dans une petite quantité d'eau ou d'alcool ; on chauffe légèrement, et l'on ajoute une solution alcoolique d'acétate de zinc ; on ajoute de 100 à 150 cc. d'alcool et 5 cc. d'acide acétique à 5 p. 100 ; on maintient le mélange au bain-marie pendant quelque temps et on laisse refroidir ; on filtre ; on lave le précipité ; on le dessèche ; on le calcine ; on reprend par AzO^3H ; on calcine de nouveau, et l'on pèse l'oxyde de zinc formé ; du poids de l'oxyde de zinc on déduit le poids de l'acide tartrique qui y était combiné. Ce procédé donne, d'après l'auteur, des résultats très exacts.

S'il s'agit de crème de tartre, à cause de son insolubilité dans l'alcool, on la dissout dans un peu d'eau bouillante ; on ajoute une solution aqueuse d'acétate de zinc ; on chauffe, et l'on termine comme précédemment.

Si l'on veut doser l'acide tartrique dans un tartre brut, on le traite par l'eau bouillante, et l'on ajoute une solution de carbonate de potasse, pour obtenir du tartrate de potasse ; on opère en présence de la phénolphtaléine, pour éviter un excès de sel alcalin ; on étend à un volume déterminé ; puis on procède au dosage de l'acide tartrique d'après le procédé ci-dessus, en opérant sur une portion du liquide. On obtient ainsi des chiffres un peu plus élevés qu'avec les autres méthodes.

Le procédé de M. Hermann Ley peut être appliqué aux vins, mais il faut préalablement éliminer le tannin à l'aide du noir animal. Le sucre ne trouble pas les résultats.

Réactions de la cocaïne. — M. REICHARDT. (*Pharmaceutische Zeit.*). — En ajoutant à une solution d'un sel de cocaïne une solution concentrée de nitroprussiate de soude, il se produit un trouble formé par de petits cristaux rougeâtres, qu'on voit au microscope. Les cristaux se dissolvent à chaud et se reforment par le refroidissement.

Avec une solution saturée de nitrate d'urane, on obtient un précipité jaune cristallin, très peu soluble dans l'eau.

Si l'on chauffe une trace de chlorhydrate de cocaïne avec un peu d'acide titanique, dissous dans une quantité suffisante de SO^4H^2, il se produit une coloration qui varie du violet au bleu, suivant la proportion de cocaïne.

En chauffant une trace de chlorhydrate de cocaïne avec du sulfovinate de potasse et quelques gouttes de SO^4H^2 concentré, on perçoit une odeur de menthe très appréciable.

Avec l'urée, le chlorhydrate de cocaïne donne, à chaud, une coloration bleue.

Réaction de l'ursone. — M. HIRSCHSOHN (*Pharmaceutische Centralhalle*). — L'*ursone* est un principe cristallisé qu'on rencontre dans les feuilles d'*uva ursi* et qui, suivant quelques auteurs, posséderait les réactions de la cholestérine ; d'après Hirschsohn, il est possible de distinguer ces deux corps. En effet, si l'on dissout 1 milligr. de cholestérine dans 10 gouttes d'un mélange de 1 partie d'acide trichloracétique avec 9 parties d'eau, on obtient à froid une coloration violette, qui passe assez vite au violet-rouge ; dans les mêmes conditions, l'ursone donne une coloration faiblement jaunâtre, qui ne passe au violet qu'à chaud.

Si l'on remplace l'acide trichloracétique par un mélange de 1 partie d'HCl avec 9 parties d'acide trichloracétique, on obtient à froid, avec la cholestérine, les mêmes colorations que ci-dessus, tandis que, avec l'ursone, on obtient une coloration faiblement verdâtre, et il faut encore chauffer pour avoir une coloration violette virant au bleu.

Si l'on a un mélange d'ursone et de cholestérine, on peut séparer cette dernière en traitant le mélange par l'éther de pétrole, qui la dissout, tandis que l'ursone reste indissoute.

Recherche du lévulose dans l'urine par la résorcine. — MM. RUDOLF ADLER et OSCAR ADLER (*Zeits. f. physiologische Chemie*, 1904, p. 206). — Pour rechercher le lévulose dans l'urine des diabétiques, on a proposé l'emploi de la résorcine avec HCl (réactif de Séliwanoff), et l'on a considéré la coloration rose qui se produit dans ces circonstances comme caractéristique de la présence du lévulose ; or, d'après MM. Adler,

il n'en serait rien, et la coloration qu'on obtient avec le réactif de Séliwanoff est due à des traces de nitrites qui se forment aux dépens de certains matériaux de l'urine.

Ce qui prouve l'exactitude de cette assertion, c'est que l'urine fraîchement émise par des personnes saines ne donne aucune coloration avec le réactif de Séliwanoff.

La même urine, abandonnée à la température du laboratoire pendant longtemps, donne la coloration rose soi-disant caractéristique du lévulose ; on peut retrouver dans cette urine des traces de nitrites. Si l'on fait bouillir l'urine avec quelques gouttes d'HCl, avant d'y ajouter la résorcine, on n'observe aucune réaction.

Une urine fraîche, additionnée d'une trace de nitrite, donne la réaction de Séliwanoff.

Dans la coloration qui se produit avec le réactif de Séliwanoff, on peut séparer par l'éther la matière colorante, et, en agitant l'éther avec de l'ammoniaque, la teinte passe au violet ; un excès d'ammoniaque fait disparaître toute coloration.

Dosage du sucre ; réactif indicateur. — M. GRIGGI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1904, p. 565). — On peut préparer facilement le réactif de Bach avec la formule suivante :

Chlorhydrate d'hydroxylamine . . .	6 gr. 95
Potasse caustique pure.	5 gr. 60
Aldéhyde formique	2 gr. 90
Eau . . . . q. s. pour	100 cc.

Dissoudre à froid le chlorhydrate d'hydroxylamine dans un peu d'eau ; ajouter la potasse dissoute dans son poids d'eau, puis l'aldéhyde formique (7 cc. 25 de la solution à 40 p. 100) ; compléter 100 cc. avec l'eau distillée ; conserver dans un flacon à l'émeri dans un lieu frais.

Ce réactif donne une coloration violette avec 1/1.000.000 de sulfate de cuivre. A D.

BIBLIOGRAPHIE

Résumé des recherches de chimie végétale, par le Dr L. Rosenthaler, 1 petit volume de 120 pages, chez J. Springer, Monbijouplatz, à Berlin. — L'auteur passe en revue, dans cet ouvrage, les grandes familles chimiques dont les divers représentants se trouvent à l'état naturel dans le règne végétal. Chaque famille fait l'objet d'un chapitre spécial, où sont indiqués les caractères chimiques les plus caractéristiques, d'une façon concise, mais suffisamment explicite pour permettre la reconnaissance rapide.

Après une préface où l'auteur expose le but de l'ouvrage : coordonner les derniers travaux parus sur le sujet et donner une marche rationnelle pour les recherches rapides, un court chapitre est consacré aux généralités : extraction des produits, cristallisation, dissolution, purification. L'auteur indique les conclusions à tirer de l'examen de la solution aqueuse du produit à examiner : phénols, albumines, glucosides, etc., puis il décrit la méthode de Stas Otto et la méthode au plomb ; il donne une marche générale des recherches à effectuer sur un produit végétal. Ces différents chapitres forment la première partie de l'ouvrage ou partie générale.

La seconde partie traite des réactions de chacun des groupes : alcaloïdes, glucosides, graisses et huiles, lécithines, huiles éthérées, albumines, etc. Enfin, quelques pages sont consacrées à la caractérisation des corps inorganiques.

L'ouvrage se termine par une bibliographie complète de ces questions. L. L.

Guide pratique de chimie, par E. Coudray et L. Boucherie. — Première partie : *Chimie minérale*, à l'usage des candidats aux divers examens : brevets élémentaire et supérieur, baccalauréat, certificat d'études physiques, chimiques et naturelles, admission aux Ecoles du Gouvernement. 1 vol. de 364 pages. (Librairie J. Rousset, 1, rue Casimir Delavigne). Prix : 4 fr. — Dans le *Guide pratique de chimie* clair et concis qu'ils viennent de faire paraître, MM. Coudray et Boucherie se sont inspirés des travaux les plus récents, et leur œuvre évitera aux commençants les tâtonnements du début, en même temps qu'elle aplanira, pour ceux qui veulent faire des études chimiques complètes, les écueils inhérents à cette partie de la science.

Ce livre est, de plus, le *vade-mecum* indispensable à tous les candidats aux divers examens, même à ceux qui se destinent aux Administrations publiques ou qui préparent leur admission aux Ecoles du Gouvernement,

---

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours du Conservatoire des arts et métiers. — Nous publions la liste des différents cours publics et gratuits du Conservatoire des arts et métiers pour l'année 1904-1905, ainsi que les jours et heures de ces divers cours, avec l'indication de l'amphithéâtre dans lequel ils ont lieu.

Géométrie appliquée aux arts. — M. Laussedat, professeur ; M. Haag, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Géométrie descriptive. — M. Rouché, professeur ; M. Lévy, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre A.

Mécanique appliquée aux arts. — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre C.

Electricité industrielle. — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre C.

Métallurgie et travail des métaux. — M. Le Verrier, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Jungfleisch, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schloesing, professeur; M. Schloesing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie industrielle. — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie appliquée à la teinture, à la céramique et à la verrerie. — Chaire vacante.

Filature et tissage. — M. Imbs, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre A.

Constructions civiles. — M. Pillet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Art appliqué aux métiers. — M. L. Magne, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Agriculture. — M. Grandeau, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Economie politique et législation industrielle. — M. Levasseur, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre B.

Economie industrielle et statistique. — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabilleau, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 heures du soir. — Amphithéâtre A.

Histoire du travail. — M. Renard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 heures du soir. — Petite salle de cours.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. — Les samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Droit commercial. — M. Alglave, chargé de cours. — Les mercredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Fleur de soufre et soufre sublimé,

Par M. A. Domergue.

Les auteurs classiques emploient indistinctement les deux dénominations : *fleur de soufre* et *soufre sublimé* pour désigner le produit obtenu par condensation de la vapeur de soufre dans les chambres de raffinage ; mais, lorsqu'il s'agit de définir les caractères du produit ainsi dénommé, nous trouvons, suivant les auteurs, des variations très considérables

Quelques citations suffiront à justifier cette assertion :

Berzelius. — « Si l'on fait bouillir du soufre dans un vase « ouvert, de manière que son gaz soit condensé par l'air dans « lequel il se répand, il se dépose sous forme d'une poussière « *dont les plus petites parties sont cristallines* et douées d'une cou- « leur jaune pâle. Dans cet état, il forme ce qu'on appelle des « *fleurs de soufre* ».

Braine. — « Le soufre peut prendre la forme d'*utricules,* c'est- « à-dire de *globules* plus ou moins réguliers, dont l'extérieur est « formé d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur est liquide. « Ces utricules peuvent atteindre des dimensions de plusieurs « millimètres ; ils conservent quelquefois l'état liquide pendant « un temps très long ».

Bolley et Kapp. — « Les fleurs de soufre se présentent sous « l'aspect d'une *poudre cristalline* d'un jaune pur ».

Wurtz. - « La fleur du soufre, examinée au microscope, se « présente en *petits cristaux* ou en *granules globuleux*, isolés ou réu- « nis en petits chapelets plus ou moins ramillés ».

Schutzenberger. — « Les fleurs de soufre provenant de la « condensation brusque des vapeurs de soufre, d'abord sous « forme *d'utricules de soufre mou, qui se transforment ensuite sponta-* « *nément en cristaux microscopiques*, constituent une source abon- « dante de soufre insoluble. On peut en extraire de 11 à 24 p. 100 « par épuisement avec le sulfure de carbone ».

Huguet. — « Récemment préparée, la fleur de soufre, vue au « microscope, est composée de *globules plus ou moins réguliers*, « dont l'extérieur est formé d'une pellicule mince, tandis que l'inté- « rieur est liquide. *En vieillissant, le tout prend un aspect cristallin.* »

Gilkinet. — « Les vapeurs qui se dégagent dans la distilla- « tion du soufre sont conduites dans de grandes chambres en « maçonnerie, où elles se condensent sous forme de *poudre cris-* « *talline ou de neige, fleur de soufre* »

Dupuy. — « La fleur de soufre est en partie composée de sou-
« fre insoluble. Récemment préparée, elle constitue de *petites*
« *vésicules* présentant une enveloppe molle et un contenu liquide
« *qui cristallise à la longue*. Cette partie interne est soluble, et la
« partie extérieure est insoluble dans le sulfure de carbone ».

Ces divergences, dans la description du produit de condensation de la vapeur de soufre, m'ont amené à étudier la production industrielle du soufre sublimé, afin de voir s'il ne serait pas bon de faire une distinction entre les dénominations de *fleur de soufre* et de *soufre sublimé*.

En principe, la sublimation est une opération qui a pour but de débarrasser un produit brut des impuretés fixes qu'il renferme, la partie sublimée constituant le produit pur, sans qu'on se préoccupe, du reste, de son état physique.

Pour le cas particulier du soufre, il y a lieu de faire une distinction entre les divers produits de sublimation, à cause précisément des différences d'état physique.

Voyons, d'abord, comment on procède dans la fabrication industrielle.

Dans des chambres en maçonnerie, d'une capacité de 500 à 800 mètres cubes, on fait arriver la vapeur du soufre brut soumis à l'ébullition dans de grandes cornues en fonte. La condensation de ces vapeurs donne naissance à un produit dénommé indistinctement *fleur de soufre* ou *soufre sublimé*. Un examen approfondi du contenu des chambres de condensation permet de constater que le produit sublimé est loin d'avoir une constitution homogène. Au début de l'opération, la différence qui existe entre la température de la vapeur produite et celle de l'atmosphère de la chambre de condensation étant très considérable, la condensation est très brusque, et le soufre sublimé prend une forme spéciale, la *forme utriculaire*, mais, peu à peu, la température de la chambre s'élève, et, dans les parties où cette température devient voisine du point de fusion du soufre, le produit condensé prend une forme différente, la *forme cristalline* ; dans la partie voisine de l'orifice de la cornue, la température est même suffisamment élevée pour que le soufre fonde, puis se solidifie par refroidissement.

Lorsqu'on arrête l'opération dans une chambre de condensation bien construite et qu'on ouvre la chambre, on constate que la surface du soufre condensé qui s'est déposé sur le sol n'est pas horizontale ; elle présente des dénivellations, et, si l'on pratique une tranchée à la pelle, on voit, sur la coupe de la couche épaisse du soufre sublimé, des stries irrégulièrement espacées,

sensiblement parallèles, dont la coloration plus rougeâtre tranche sur la masse jaune totale. Ces stries limitent des couches dont l'épaisseur va en diminuant de bas en haut, et elles indiquent le nombre de charges de la cornue de distillation pendant la durée du travail.

Le soufre sublimé receuilli dans la chambre ne présente pas, avons-nous dit, une composition homogène; il renferme, en effet :

1° Du soufre sous la forme utriculaire, en globules de grosseur variable, isolés ou réunis en chapelet ;

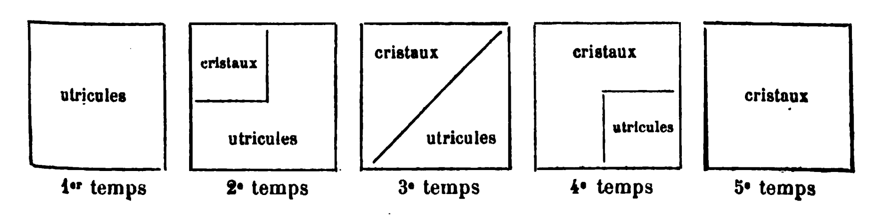
2° Une poudre d'aspect cristallin, composée de globules utriculaires agglomérés entre eux par des petits cristaux et qui constituent le *grésil* ;

3° Des masses spongieuses, légères, très friables, composées de grésil aggloméré et dont l'aspect est également cristallin (*éponges*) ;

4°. Des blocs lourds et compacts, situés au voisinage de l'orifice de la cornue et ne contenant aucune trace de soufre utriculaire (*candi*).

Il est évident *a priori* que, si la différence de température entre la chambre et l'air extérieur était constante et aussi considérable que possible, tout le soufre sublimé serait à l'état utriculaire. Ce résultat, impossible à obtenir avec des chambres en maçonnerie, peut être obtenu avec des chambres métalliques à production continue, de construction spéciale et dans lesquelles le refroidissement est régulier.

Dans les conditions normales de marche d'une chambre de condensation, les différences de température entre l'air extérieur et celui de la chambre varient avec la conduite du feu, de sorte que, si l'on représente par un carré la quantité de soufre sublimé, on peut dire que, dans les premiers moments de la distillation, la surface entière de ce carré est couverte de soufre utriculaire, et que, au fur et à mesure de l'élévation de la température dans la chambre, les parties cristallines deviennent de plus en plus considérables et peuvent augmenter même jusqu'à fusion complète (*candi, fabrication du soufre en canons*).



Le contenu des chambres, abstraction faite du soufre fondu (candi), est passé au tamis et donne des produits d'état physique bien différent, suivant le numéro du tamis et suivant que le rejet du tamis, composé des parties friables (grésil, éponges), aura été écrasé ou non pour être rendu pulvérulent, C'est ici que va intervenir la classification commerciale qui devra diviser les produits du tamisage en diverses catégories :

1° Soufre utriculaire ou vésiculaire (fleur de soufre) ;

2° Soufre renfermant des proportions variables de soufre utriculaire et de soufre cristallisé (soufre sublimé).

Plusieurs méthodes sont employées pour déterminer la proportion des diverses formes de soufre contenues dans le soufre sublimé.

L'examen microscopique permet de déceler qualitativement la présence de cristaux dans le soufre sublimé, mais ne peut, en aucune façon, servir à faire un dosage quantitatif.

Le tube Chancel donne des indications qui n'ont pas plus de valeur, puisqu'un même échantillon de soufre sublimé peut donner des degrés très différents, suivant le tamisage qu'il aura subi et suivant que le soufre aura été plus ou moins tassé et manipulé après sa mise en sacs.

La méthode par l'analyse chimique, qui consiste dans le *dosage de l'insoluble dans le sulfure de carbone*, est, sans contredit, la plus sûre, et c'est à cette méthode qu'il convient de s'arrêter.

Nous savons que le soufre sublimé, sous ses divers états, présente une solubilité variable dans ce dissolvant ; la partie cristalline est entièrement soluble, tandis que la partie amorphe est insoluble. Le soufre sublimé est donc d'autant plus riche en soufre utriculaire, c'est-à-dire en *fleur* proprement dite, qu'il contient une plus grande proportion de soufre insoluble.

Deville a indiqué 11,3 à 24 p 100 comme résidu insoluble au sulfure de carbone, dans la fleur de soufre.

Wurtz donne, pour les bonnes fleurs, 25 à 35 p. 100 d'insoluble, et, pour les fleurs grossières, 14 à 18 p 100.

Schutzemberger donne 11 à 24 p. 100 d'insoluble.

Voici, à ce sujet, les résultats des expériences personnelles que nous avons faites en opérant sur un très grand nombre d'échantillons de soufre sublimé, les uns prélevés dans des chambres de condensation, les autres dans le commerce :

Origine	Insoluble au sulfure de carbone
—	—
Candi pulvérisé et tamisé au nº 100.. . .	0
Brut ventilé et tamisé au nº 100	0
Produits commerciaux.	de 13 à 33 p. 100
Produits prélevés dans les chambres avant toute manipulation	de 25 à 37 p. 100

Le maximum d'insolubilité de 37 p. 100 est donné par un échantillon de soufre sublimé pris dans une chambre d'une capacité de 800 mètres cubes, au niveau du sol et dans le milieu de la chambre. Au microscope, ce produit se montre comme formé presque en totalité de soufre utriculaire. Les sublimés commerciaux donnent de 13 à 33 p. 100 d'insoluble. Celui de ces soufres sublimés qui contient 33 p. 100 d'insoluble est vendu, sous le nom spécial de *soufre en fleur*, pour la vulcanisation du caoutchouc. Il ne laisse voir, au microscope, que quelques cristaux peu nombreux

Avant de tirer une conclusion de ce qui précède, il y a lieu de rappeler que les auteurs qui ont étudié l'influence de l'âge sur le soufre sublimé ont constaté qu'à la longue la partie amorphe des utricules cristallise elle-même dans une certaine mesure (Huguet, Dupuy), et il résulterait d'expériences récentes faites par M le professeur Massol, de Montpellier, que la limite extrême vers laquelle tendraient les sublimés commerciaux les plus âgés serait de 12 p. 100 comme teneur d'insoluble dans le sulfure de carbone.

La conclusion de cette théorie et des expériences précitées serait la suivante : la dénomination de *fleur de soufre* ou *soufre en fleur* devrait être réservée commercialement aux produits de la chambre donnant un minimum de 33 p. 100 d'insoluble au sulfure de carbone au moment de leur fabrication. La dénomination de *soufre sublimé* serait appliquée à tous les produits des chambres de condensation, abstraction faite du candi. La teneur en *fleur de soufre* pourrait être stipulée en se basant sur la proportion de 33 p. 100 d'insoluble dans la *fleur* pure, c'est-à-dire qu'un sublimé commercial à 30 p 100 d'insoluble renfermerait 90 p. 100 de *fleur* ; un soufre sublimé commercial à 15 p. 100 d'insoluble 45 p. 100 de *fleur*, etc. Il en résulte que la valeur commerciale des soufres sublimés est d'autant plus grande qu'ils sont plus riches en soufre insoluble et par suite en *fleur*.

Sur l'analyse des ferro-siliciums ; emploi du peroxyde de sodium dans les creusets de platine,

Par M. Louis Lucchèse.

Depuis l'apparition du peroxyde de sodium, l'attaque des ferro-siliciums, même les plus riches en silicium (80 à 85 p. 100 de silicium) n'offre plus aucune difficulté. La méthode aux acides et celle à la soude sont presque complètement laissées de côté, la première comme trop longue et insuffisante, même pour les ferro-siliciums à 25 et à 20 p. 100 de silicium, la deuxième comme ennuyeuse, à cause de l'action de la soude sur les capsules et les vases de verre. L'attaque par le carbonate de soude est trop longue pour être avantageusement employée, et celle par la soude fondue dans un creuset en argent n'est pas plus que les autres d'un emploi pratique, à cause des quantités parfois assez fortes d'argent qu'on retrouve dans le cours de l'analyse.

Le peroxyde de sodium, employé seul, attaque, il est vrai, légèrement le platine sous l'action de la chaleur ; mais son action est presque nulle sur ce métal, si on le mélange avec du carbonate de soude en des proportions convenables et à une température voulue.

Voici de quelle façon on doit procéder pour pouvoir utiliser le peroxyde de sodium dans un creuset de platine, sans que celui-ci soit attaqué : prendre 1 gr. de ferro-silicium finement pulvérisé (dans le cas d'un ferro-silicium à plus de 40 p. 100 de silicium, n'en prendre que 0 gr. 50), qu'on mélange très intimement avec 2 gr. de carbonate de soude desséché et 2 gr. de peroxyde de sodium dans un creuset de platine de 6 centimètres de hauteur ; mélanger le tout à l'aide d'une spatule de platine, de façon à obtenir une masse homogène et à éviter qu'il reste des parcelles de ferro-silicium en contact avec le fond du creuset, car celui-ci serait attaqué au moment du chauffage ; cela fait, placer le creuset et son contenu 20 centimètres au-dessus d'une petite flamme d'un bec Bunsen (une petite lampe à alcool suffirait amplement) pendant 5 minutes, de façon à chauffer lentement et progressivement la masse. Celle-ci passe bientôt au brun foncé, et la réaction commence lentement, sans aucun danger de projections. Si l'on ne prenait pas ces précautions, la réaction se produirait brusquement, et, dans le cas d'un ferro-silicium riche en silicium, la masse serait projetée en partie ou totalement hors du creuset. Au bout de cinq minutes, on prend le creuset au moyen d'une pince en nickel, et on l'approche de la flamme, de façon à amener la fusion complète de la masse, *sans dépasser*

le rouge sombre, et en ayant soin d'agiter continuellement, de façon à faire subir à la masse fondue un mouvement giratoire.

La masse ne doit donc pas être portée au delà du rouge sombre, et le creuset doit rester blanc extérieurement. Au bout d'un quart d'heure, l'attaque est généralement finie. A ce moment, en inclinant légèrement le creuset, la masse en fusion quitte les parois et le fond du creuset, comme une goutte d'huile quitte une surface mouillée. Si l'on observait des petits grains de matière adhérant au creuset, ce qui prouverait que l'attaque n'est pas complète, on chaufferait encore pendant une minute ou deux, jusqu'à disparition des petits grains, toujours sans dépasser le rouge sombre ; mais généralement un quart d'heure est largement suffisant.

On reprend par l'eau ; le silicium passe en solution à l'état de silicate de soude ; le fer reste en suspension à l'état d'oxyde ferrique (toutefois un peu de fer peut passer à l'état de ferrate de soude) ; on sépare la silice, après acidification par l'acide chlorhydrique, en suivant la marche comme dans le cas d'un silicate, et, dans la solution filtrée, on dose le fer (alumine, manganèse, chaux, magnésie, phosphore, soufre, etc.), par les méthodes habituelles.

N.-B. — Il est nécessaire, une fois la silice pesée, de la volatiliser avec l'acide fluorhydrique, car elle contient toujours un peu de fer et des quantités plus ou moins appréciables d'oxyde de zirconium provenant des sables siliceux qui sont souvent employés pour la fabrication des ferro-siliciums

En opérant de cette façon, on peut employer les creusets de platine dans l'attaque par le peroxyde de sodium, sans risquer de détériorer le platine ; j'ai pu me servir pendant très longtemps, pour des analyses journalières de ferro-siliciums, d'un même creuset, qui n'avait perdu, après un très grand nombre d'attaques par le mélange sodique indiqué plus haut, que des quantités négligeables de son poids. J'ai pu, de la sorte, laisser complètement de côté les creusets en nickel, qui sont fortement altérés dans ce genre d'attaque, ainsi que ceux en cuivre. Les uns comme les autres compliquent, en outre, l'opération, car ils nécessitent une séparation ultérieure du nickel ou du cuivre, suivant qu'on a employé des creusets en cuivre ou des creusets en nickel. La méthode ci dessus est parfaitement applicable dans la désagrégation de la chromite, qui, contrairement à ce qui se passe en employant le carbonate de soude seul, est très rapidement et complètement attaquée par le mélange sodique.

(*Travail exécuté au Laboratoire de la Société électro-chimique du Giffre*).

Sur l'analyse du ferro-silicium ; dosage rapide du silicium par l'acide fluorhydrique.

Par M. Louis Lucchèse.

Les méthodes de dosage du silicium dans les ferro-siliciums, basées sur la transformation du silicium en silicate alcalin et sur l'insolubilisation de la silice après décomposition par un acide, sont, en général, assez longues et ne répondent pas toujours aux besoins de l'industrie, car, contrairement à ce qui se passe dans les laboratoires analytiques indépendants de toute industrie, le temps est un facteur qui ne saurait être négligé. Lorsqu'on est appelé à suivre pas à pas une fabrication, on est amené à chercher des méthodes de fabrication qui, tout en n'ayant pas la prétention de fournir des résultats rigoureux, sont néanmoins suffisantes pour permettre de se faire une idée sur la composition du produit obtenu.

Dans le cas d'un ferro-silicium, voici de quelle façon on peut opérer :

Poudre, 0 gr. 50 de ferro-silicium finement pulvérisé (0 gr. 50 pour les ferro-siliciums au-dessus de 45 p. 100 de silicium, 1 gr. pour ceux contenant moins de 45 p. 100 de silicium); peser la prise d'essai dans un creuset de platine de 7 à 8 centim de hauteur, préalablement taré, après avoir été chauffé au rouge pendant 5 minutes; humecter la prise avec quelques gouttes d'eau et verser goutte à goutte 1 cc. d'acide fluorhydrique ne laissant presque pas de résidu par évaporation, en ayant soin de couvrir le creuset au moyen d'un petit entonnoir en platine.

Comme les ferro-siliciums, surtout ceux qui sont riches en silicium, contiennent presque toujours du silicium libre cristallisé, incomplètement attaqué par l'acide fluorhydrique seul, on ajoute avec précaution 1 cc. d'AzO^3H (D = 1,2) ; à ce moment, la réaction devient plus vive, et il se dégage d'abondantes vapeur nitreuses, en même temps que les dernières parcelles de silicium sont dissoutes ; on lave l'entonnoir en platine avec le moins d'eau possible, et l'on évapore à siccité au bain de sable après une nouvelle addition de 1 cc. d'acide fluorhydrique ; cela fait, on calcine au rouge ; on laisse refroidir ; on ajoute de nouveau 1 cc. d'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'AzO^3H, et l'on évapore de nouveau à siccité ; on calcine ensuite jusqu'à poids constant.

On obtient, de cette façon, un résidu noirâtre d'oxyde ferrique, mélangé à de petites quantités d'impuretés (chaux, magnésie,

phosphore, soufre, etc.), le silicium étant volatilisé à l'état de fluorure de silicium.

Supposons :

P = poids de la prise d'essai,

A = poids du creuset seul,

B = poids du creuset + oxyde ferrique,

Nous avons : (B — A) 0,7 = fer contenu dans la prise P (= P'); d'où : P — P' = silicium contenu dans la prise P.

Evidemment, cette méthode ne donne pas des résultats rigoureux, puisqu'on considère comme oxyde ferrique le résidu formé par les impuretés ; mais, comme ce résidu est généralement très faible, l'écart est négligeable au point de vue industriel, et le procédé constitue une bonne *méthode de fabrication*, donnant des résultats assez satisfaisants et surtout d'une grande utilité pratique pour les besoins journaliers, car, en moins de 2 heures, on peut connaître, à peu de chose près, la teneur en silicium, ce qui est important au point de vue industriel.

N.-B. — Il est indispensable de faire une fois pour toutes un essai à blanc en employant les mêmes quantités de réactif, afin de déterminer le poids du résidu laissé par les réactifs employés, poids qu'il y a lieu de retrancher du poids B (creuset + oxyde ferrique).

Voici les résultats comparatifs de 4 analyses de ferro-silicium faites avec le peroxyde de sodium et avec l'acide fluorhydrique :

Méthode par le peroxyde de sodium			Méthode par l'ac. fluorhydrique		
1	silicium	28,42	1	silicium	28,98
2	—	54,17	2	—	52,87
3	—	64,12	3	—	63,02
4	—	73,48	4	—	71,16

(*Travail exécuté au Laboratoire de la Société électro-chimique du Giffre*).

Recherche et dosage de l'acide citrique dans les vins,

Par M. Lucien Robin (1).

Jusqu'ici, la présence de l'acide citrique dans les vins n'a pas été démontrée.

Certains œnologues ont préconisé son addition aux vins, soit

(1) Travail présenté par M. Adolphe Carnot à l'Académie des sciences, le 18 juillet 1904.

pour aviver la couleur des vins rouges, soit parce qu'ils ont cru lui reconnaître une action bienfaisante pour la conservation des vins blancs en particulier.

Cet acide peut aussi être ajouté aux vins pour relever une acidité trop faible; enfin, sa présence ayant été démontrée dans un vin rouge, cette démonstration peut intervenir très utilement pour confirmer les résultats obtenus dans le cas où le chimiste a dû se livrer à la recherche des colorants végétaux étrangers, car certains sucs de plantes, tels que ceux de mûres, de myrtilles, etc... renferment de l'acide citrique.

Malgré l'intérêt que présentent la recherche et le dosage de cet acide dans les vins, on les a toujours négligés (ou à peu près), parce qu'on ne possédait aucune méthode pratique et sûre.

En effet, de toutes celles qui ont été préconisées et que j'ai expérimentées, deux seulement méritent d'être retenues : celle de Frésénius (1) pour une détermination quantitative et l'application de la réaction indiquée par M. Denigès (2), et cependant, la première ne conduit le plus souvent qu'à des résultats incertains, malgré les manipulations longues et délicates qu'elle nécessite. Quant à la méthode (purement qualitative, du reste) indiquée par M. Denigès, elle ne donne que des résultats très infidèles.

Toutes ces raisons m'ont amené à chercher un procédé à la fois simple et suffisamment rapide, conduisant à isoler l'acide citrique sous une forme permettant son dosage ou simplement sa qualification.

Mode opératoire. — On prépare les réactifs suivants :

1° *Une solution d'acétate neutre de plomb à 40 p. 100* ;

2° *De l'acide acétique cristallisable additionné de neuf fois son volume d'eau* ;

3° *Une liqueur très concentrée de potasse pure* ;

4° *De l'acide acétique cristallisable additionné de neuf fois son volume d'alcool à 90°* ;

5° *Une solution alcoolique, saturée à chaud, d'acétate de cadmium.*

25 cc. de vin rouge ou blanc sont portés à ébullition ; on ajoute alors 3cc. de solution d'acétate neutre de plomb; on laisse bouillir pendant une ou deux minutes; on agite et l'on retire du feu.

Aussitôt que le précipité s'est rassemblé, on filtre, alors que la liqueur est encore chaude. Les sulfate, phosphate, tartrate et citrate de plomb restent sur le filtre.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXI, p. 62.
(2) *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 164.

Les acides malique et succinique, sous la double influence de l'excès d'acétate de plomb et de la chaleur, passent en solution.

Après avoir lavé cinq à six fois le filtre avec de l'eau un peu tiède, on étale le filtre dans une capsule de porcelaine à bec et à fond plat; on verse sur ce filtre 10cc. d'eau acétique, et l'on chauffe à 90 degrés environ pendant cinq minutes, en prenant soin de maintenir le précipité en suspension à l'aide d'un agitateur; on abandonne au refroidissement *complet*, et l'on décante la liqueur sur un petit filtre.

Le filtre contenu dans la capsule est encore traité deux fois par l'eau acétique (5cc. chaque fois) et avec les mêmes précautions que ci-dessus; enfin, le filtre de l'entonnoir est lavé lui-même deux ou trois fois avec de l'eau distillée froide.

La liqueur, qui contient en solution le tartrate et le citrate de plomb, est saturée par un courant d'hydrogène sulfuré, puis on filtre, et on lave deux ou trois fois avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré; le liquide filtré est placé dans une capsule de porcelaine et évaporé au bain marie, jusqu'à disparition d'odeur d'acide acétique, c'est-à-dire *presque à siccité*.

Après avoir versé sur le résidu 5cc d'alcool à 90 degrés, et après avoir facilité la dissolution complète de l'acide citrique à l'aide d'un agitateur, on met dans la capsule un petit fragment de papier tournesol, et l'on neutralise en ajoutant goutte à goutte de la solution de potasse pure; on acidifie avec 0cc.5 d'acide acétique *cristallisable*; on mélange avec l'agitateur, et l'on fait passer la liqueur alcoolique dans un petit ballon; on lave deux fois le résidu de la capsule avec chaque fois 5cc. d'alcool à 90 degrés et 0cc.5 d'acide acétique *cristallisable*; on ajoute les liquides de lavage au contenu du ballon; on agite, puis on abandonne au repos pendant une heure dans un lieu frais.

Pendant cette dernière opération, il s'est déposé du bitartrate de potasse, tandis que le citrate s'est dissous à la faveur de l'acide acétique.

Le liquide est alors filtré sur un très petit filtre; on recueille le filtratum dans un becherglas de 25cc. environ; on lave le ballon et le filtre avec 10cc. d'alcool acétique, puis on fait tomber 5 à 6 gouttes de solution alcoolique saturée d'acétate de cadmium, et l'on agite.

Si le vin a subi une addition d'acide citrique, il se forme un précipité floconneux, qui se rassemble très vite et qu'on peut isoler sur un filtre au bout de quelques minutes.

Si l'on veut doser l'acide citrique, on recueille le citrate de

cadmium sur un filtre taré ; on le lave avec l'alcool à 90 degrés, et, après deux heures de dessiccation à 100 degrés, on le pèse ; le poids constaté, multiplié par 0,5378, puis par 40, donne la quantité d'acide citrique cristallisé renfermé dans un litre de vin.

Je me suis livré à un grand nombre de recherches et de dosages de l'acide citrique sur des vins de bonne qualité et d'origine diverse, pratiquant simultanément un essai sur le vin tel quel et un autre essai sur le même vin additionné d'acide citrique dans des proportions variant entre 0gr.1 et 0gr.5 par litre ; les résultats que j'ai obtenus ont toujours été très satisfaisants.

Nota. — Il est parfois convenable, dans ces sortes de dosages, de s'assurer, par une deuxième réaction, que le corps isolé et pesé est bien celui qu'on cherchait ; on peut faire alors intervenir, et en toute sécurité, la réaction indiquée par M. Denigès (1), en opérant de la manière suivante :

Le filtre contenant le citrate de cadmium est placé sur un petit tube à essai ; on met dans un second tube à essai 4 à 5cc. d'eau additionnée de 15 à 20 gouttes du réactif mercurique ci-dessous, et l'on porte ce mélange à l'ébullition ; on en arrose le citrate de cadmium, qui est ainsi dissous ; on porte de nouveau la liqueur à 100 degrés pendant une ou deux minutes, et l'on y fait tomber une à une 4 à 5 gouttes d'une solution de permanganate de potasse à 1 p. 100 environ. L'acide citrique sera caractérisé par un trouble blanchâtre très net.

Le réactif mercurique se prépare en dissolvant 2gr.5 d'oxyde de mercure jaune ou rouge dans un mélange de 50cc. d'eau distillée avec 10cc. d'acide sulfurique.

Nouvelles réactions colorées de la cryogénine,

Par M. Gaston Péguriér.

Un certain nombre de réactions de la cryogénine (métabenzamido-semicarbazide) ont été déjà signalées. Nous croyons utile de les compléter en faisant connaître les trois réactions suivantes, qui n'ont pas été indiquées par les divers auteurs qui ont étudié les réactions de ce corps.

1° La cryogénine donne, avec le permanganate de potasse, une coloration brun-marron.

2° Lorqu'on chauffe, dans un tube à essais, sur une lampe à alcool, des cristaux secs de cryogénine, il se produit une coloration brun-noirâtre, en même temps qu'il se dégage des vapeurs

(1) *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 164.

à odeur fortement ammoniacale, bleuissant une bande mouillée et rouge de tournesol.

3° Lorsqu'on met dans un verre de montre quelques cristaux de cryogénine, qu'on ajoute avec une baguette de verre une goutte d'acide sulfurique pur et une goutte de solution de bichromate de potasse, il se manifeste aussitôt une magnifique coloration rouge-grenat.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Détermination des corps gras dans le lait. — M. G. QUESNEVILLE (*Moniteur scientifique* d'octobre 1904). — La fraude du lait par addition d'une matière grasse étrangère serait assez fréquente suivant l'auteur. Elle lui aurait été signalée par un des collaborateurs de son journal, qui a été directeur d'une fabrique de beurre de coco. Suivant ce dernier, le beurre de coco, désinfecté à la soude caustique, serait agité directement avec la crème, puis le tout serait mêlé au lait additionné d'un peu de bicarbonate de soude.

Les caractères organoleptiques d'un tel lait mettent sur les traces de la fraude. M. Quesneville dit, en effet :

« En étudiant comparativement les caractères organoleptiques d'un lait pur et marchand, on peut être averti de la fraude.

« Quelle que soit l'habileté du manipulateur, il n'arrive jamais à émulsionner la matière grasse comme la nature émulsionne le beurre dans le lait. Il en résulte les caractères comparatifs suivants : un lait additionné de matière grasse est mousseux, très blanc, si la matière grasse est du beurre de coco. Lorsqu'on y plonge un aréomètre, la tige et le renflement de cet instrument, retirés du liquide, sont couverts de petits points qui adhèrent ; avec un lait pur, la tige et le renflement restent lisses.

« Si, dans deux verres à pied, on verse du lait pur et du lait suspect, et qu'on attende pendant un certain temps, la surface du lait pur reste lisse, tandis que celle de l'autre est couverte d'un pointillé qui adhère aux tiges qu'on retire du lait ; un lait pur pasteurisé laisse à sa surface un peu de pointillé, mais il n'y a pas de comparaison avec la quantité qu'on observe dans un lait douteux. Un litre de ce lait suspect, après avoir subi l'ébullition et avoir été versé dans un vase cylindrique, présente, après refroidissement, une couronne de graisse contre les parois du vase. Cela n'a pas lieu avec le lait pur. »

Tels sont les caractères empiriques qui ont permis à M. Quesneville de distinguer les laits fraudés. Pour caractériser cette fraude, il a institué un procédé qui lui a été inspiré par les considérations suivantes : quelques auteurs pensent que, dans le lait, les molécules de beurre sont entourées d'une enveloppe de matière albuminoïde et constituent de véritables cellules dont le noyau est le beurre. M. Quesneville s'est rangé à cette opinion, après avoir constaté l'énergie avec laquelle il faut baratter la crème dans HCl en excès pour en séparer la matière grasse ; si le lait eût été une simple émulsion, HCl, en dissolvant la caséine, aurait mis en liberté la matière grasse par simple différence de densité.

« Si la théorie cellulaire est exacte, dit M. Quesneville, comme « les fraudeurs, malgré leur habileté, sont impuissants à faire une « cellule graisseuse, qu'ils peuvent tout au plus émulsionner un « corps gras, il est facile de séparer la matière grasse étrangère « du beurre emprisonné dans l'enveloppe albumineuse ; il suffit « d'avoir un dissolvant des graisses qui n'ait aucune action sur « la matière albuminoïde et qu'on puisse séparer de la graisse « par simple volatilisation. La benzine, qui bout à 81 degrés, « remplit ce rôle.

« Si l'on prend la crème, séparée du lactosérum par notre pro- « cédé à 40 degrés, d'un litre de lait pur, préalablement addi- « tionné de liqueur ammoniaco-sodée. et qu'on agite cette crème « (80 à 110 cc.) avec 100 cc. de benzine purifiée par cristallisa- « tion, on retire, au bout d'un quart d'heure, par décantation, « 50 à 80 cc. de benzine bien limpide, suivant qu'il y a eu sim- « ple mélange répété ou agitation vigoureuse. La proportion de « matière grasse dissoute par les 100 cc. de benzine varie de « 20 à 50 centigr., et au plus 1 gr., pour un litre de lait renfer- « mant de 40 à 45 gr. de beurre.

« Si l'on prend la crème provenant d'un litre de lait partiel « lement écrémé et dans lequel 15 gr. de beurre ont été rem- « placés par 15 gr. d'axonge ; qu'on traite cette crème comme « précédemment par 150 cc. de benzine, on retire 110 cc., qui, « par évaporation à l'étuve à 90-95 degrés, abandonnent 9 gr. « de matière grasse, c'est-à-dire que la totalité de la benzine « peut être considérée comme ayant dissous 13 gr. de matière « grasse étrangère au beurre, sur les 15 gr. incorporés. »

D'après les expériences faites par M. Quesneville, on obtient les mêmes résultats avec le lait bouilli ; si l'on sépare le lactosérum de la crème de ce lait et qu'on traite la crème par la benzine, celle-ci ne dissout pas plus de 1 gr. de beurre sur les 37 gr. qui existent dans la crème ; cela prouve que le lait bouilli ne perd pas ses caractères organoleptiques (séparation du beurre, etc.).

Recherche de l'indoxyle urinaire (indican). — M DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de septembre 1904). — Dans un travail sur l'indoxyle urinaine, M. L.-C. Maillard a établi que les matières colorantes de l'urine peuvent se diviser en *couleurs aqueuses* et *couleurs chloroformiques*, ces dernières étant énergiquement retenues par le chloroforme, malgré les lavages à l'eau en milieu acide, neutre ou alcalin.

Il a montré que les couleurs chloroformiques sont d'origine indoxylique et qu'il en existe trois : une bleue (indigotine), une rouge (indirubine) et une brune, qui n'apparaît que rarement et en faible quantité et qui paraît être un produit d'altération des deux autres.

Il a montré que la formule

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C = C \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

convient au produit bleu, très soluble dans le chloroforme, résultant de l'oxydation de l'indoxyle urinaire ; quant à l'indigotine industrielle, qui est peu soluble dans le chloroforme, ce serait une dimère de celle qu'on retire de l'urine; M. Maillard propose donc, tout en conservant le nom d'*indigotine* au produit commercial, de donner celui d'*hémi-indigotine* à celui provenant de l'indoxyle urinaire.

L'hémi-indigotine, abandonnée en solution chloroformique acide, se polymérise rapidement en indirubine, isomère de position de l'indigotine ; elle peut aussi se polymériser en *indigotine* sous l'influence des alcalis.

M. Maillard s'est préoccupé de la recherche et du dosage de l'indoxyle ; dans ce but, il défèque l'urine à l'aide du sous-acétate de plomb ; il ajoute HCl pur et il agite avec du chloroforme ; l'indoxyle s'oxyde instantanément en hémi-indigotine, qui passe dans le chloroforme. Il proscrit l'emploi de tout oxydant direct ou indirect.

Pour le dosage, il sulfone la solution chloroformique ; il la dilue et la traite par une liqueur titrée de permanganate de potasse, jusqu'à disparition de la teinte rosée de l'indirubine sulfonée.

M. Denigès admet que, dans les solutions d'indoxylsulfate de potasse pur, on puisse oxyder l'indoxyle sans recourir aux oxydants, mais il estime qu'il n'en est pas de même avec les urines, même lorsqu'elles sont déféquées au sous-acétate de plomb, peut-être parce qu'elles retiennent quelques principes réducteurs assez énergiques pour s'opposer à la formation de l'hémi-indigotine.

L'eau oxygénée, que M. Denigès a employée longtemps, pré-

sente l'inconvénient de manquer de fixité ; il préfère recourir au chlorate de potasse en solution aqueuse (5 gr. par litre). Il prend 4 cc. d'urine, préalablement déféquée par 1/20 de son volume de sous acétate de plomb ; il ajoute 3 cc. d'HCl pur (D = 1,17 à 1,18), 1 cc. de chloroforme et une goutte de solution de chlorate de potasse ; il agite et ajoute une deuxième goutte de solution de chlorate de potasse ; après nouvelle agitation, il laisse reposer ; si le chloroforme est incolore ou à peine bleuté, l'indican n'existe pas dans l'urine ou s'y trouve à dose ordinaire ; s'il est nettement bleu, il y a excès d'indican ; dans ce cas, on ajoute une goutte de chlorate de potasse ; on agite et on laisse déposer ; on continue l'addition du chlorate de potasse par goutte jusqu'à ce que la teinte du chloroforme n'augmente plus d'intensité, ce qui est presque toujours obtenu par l'emploi de 5 à 6 gouttes de réactif.

La coloration est proportionnelle à la quantité d'indoxyle existant dans l'urine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du plomb dans l'étain. — M. ERIC JOHN ERICSON (*Journ. of the amer. chemical Society*, 1904, p. 1135). — La méthode décrite par l'auteur est basée sur la transformation du plomb en oxyde puce par le persulfate d'ammoniaque.

On décompose ensuite ce composé par l'eau oxygénée, et l'on titre l'excès d'eau oxygénée au moyen du permanganate de potasse. Voici la série des réactions successives qui produisent :

$$a)\ PbO^2 + H^2O^2 + 2AzO^3H = Pb(AzO^3)^2 + 2H^2O + O^2$$
$$b)\ 5H^2O^2 + 2KMnO^4 + 6AzO^3H = 2KAzO^3 + 2Mn(AzO^3)^2 + 8H^2O + 5O^2$$

On voit que $2KMnO^4 = 5H^2O^2 = 5Pb$.

Les solutions à employer sont les suivantes :

Eau oxygénée en solution. — Eau distillée 900 cc. ; AzO^3H concentré 50 cc. ; eau oxygénée à 12 volumes 15 cc.

Permanganate de potassium — On dissout 1 gr. 139 de ce sel dans un litre d'eau distillée, et l'on titre avec le fer. 1 cc. de cette solution = 0,002 de fer ou 0,00384 de plomb.

Mode opératoire. — On dissout 1 gr. d'alliage dans 15 cc. d'AzO^3H (D = 1,28) ; on chauffe jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à 6 cc. environ, puis on ajoute 100 cc. d'eau ; on laisse reposer ; on filtre ; on lave avec de l'eau contenant 2 p. 100 d'AzO^3H ; on sèche le filtre et l'on pèse SnO^2 ; le filtratum est additionné de 25 cc. d'AzH^3 concentré, et l'on ajoute graduellement 3 à 4 gr. de persulfate d'ammoniaque cristallisé ;

on fait bouillir pendant cinq minutes ; on filtre PbO^2 formé en s'aidant de la trompe ; on lave avec une solution d'ammoniaque au 1/5, afin d'enlever le zinc et le cuivre, puis on termine le lavage à l'eau chaude ; on place le filtre et le précipité dans la fiole où s'est faite la précipitation ; on ajoute 25 cc. de solution titrée d'eau oxygénée. Lorsque tout le PbO^2 est devenu blanc, on ajoute 20 cc. d'AzO^3H (D = 1,28) et 150 cc. d'eau ; on agite, et, lorsqu'on a obtenu une solution complète, on titre avec la solution de permanganate de potasse jusqu'à coloration rose.

Soit N le nombre de cc. de solution de permanganate de potasse employés pour les 25 cc. de solution d'eau oxygénée, et *n* le nombre de cc. employés après la réaction,

$$(N - n) \times 0{,}00384 = Pb$$

H. C.

Dosage de la nicotine en présence de la pyridine. — M. J.-A. EMERY (*Journal of the amer. chemical Society*, 1904, p. 1113). — On sait que le jus de tabac concentré est quelquefois falsifié par addition de pyridine, qu'on dose comme nicotine. L'auteur a cherché une méthode permettant de déceler cette fraude. Il a reconnu que les solutions de nicotine agissent sur la lumière polarisée, tandis que les solutions de pyridine ne produisent aucune rotation. Le procédé auquel l'auteur s'est arrêté est le suivant :

On pèse dans une petite fiole environ 5 gr. du jus de tabac à analyser ; on ajoute 10 cc. d'une solution contenant 6 gr. de soude dans 60 cc. d'alcool à 90° et 40 cc. d'eau, puis une quantité de carbonate de chaux pur et sec suffisante pour former une masse presque sèche, qu'on épuise avec de l'éther, pendant cinq heures, dans l'appareil de Soxhlet. La solution éthérée est évaporée à basse température, afin de ne pas volatiliser la nicotine ou la pyridine ; on ajoute au résidu 50 cc. d'une solution de soude N/10, et l'on transvase dans un ballon d'environ 300 cc. de capacité. On distille dans un courant de vapeur, et l'on recueille environ 400 à 450 cc. de distillatum. Dans ces conditions, toute la nicotine et la pyridine se trouvent intégralement dans le distillatum, qu'on amène au volume de 500 cc. avec de l'eau distillée. Une partie aliquote de la solution est titrée avec un acide, en employant comme indicateur le méthylorange ; on a ainsi la totalité des bases extraites par l'éther.

Dosage de la nicotine. — On prépare une solution de nicotine pure à 1 p 100 ; on vérifie sa richesse par titrage alcalimétrique, puis on l'examine au saccharimètre sous une épaisseur de 40 centimètres. On constate ainsi qu'une déviation de 1° saccharimétrique correspond à une teneur en nicotine de 0 gr. 112 pour 100 cc. de solution.

Si l'on prend la déviation saccharimétrique de la solution à examiner, on peut en déduire la teneur en nicotine.

La différence entre la teneur en bases totales et en nicotine donne la pyridine. H. C.

Nouvelles réactions de la cocaïne. — M. C. REICHARDT (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1904, p. 645). — L'auteur, qui a déjà donné plusieurs réactions intéressantes des alcaloïdes, a entrepris des recherches dans le même sens au sujet de la cocaïne. On sait que cet alcaloïde ne possède pas de réaction colorée caractéristique. Voici quelques-unes des réactions qu'il propose :

1° On place quelques gouttes d'une solution concentrée de *nitrate de cobalt* sur une plaque de porcelaine, et l'on y ajoute quelques cristaux du chlorhydrate de cocaïne à essayer ; ceux-ci se colorent instantanément en bleu clair. Il faut étaler largement le nitrate de cobalt avec un agitateur, pour bien percevoir la coloration. Au bout de quelque temps, la coloration gagne le liquide. Par évaporation spontanée à froid, elle n'est pas modifiée.

2° Quelques gouttes de solution de *perchlorure de fer*, agitées avec des cristaux de chlorhydrate de cocaïne, donnent, au bout de quelques heures, une coloration verte, qui tranche nettement avec la coloration jaune du réactif qui persiste sur les bords. Il y a réduction du sel ferrique à l'état de chlorure ferreux.

3° Avec une solution de *sulfate de cuivre additionnée d'ammoniaque* (liqueur de Schweizer) et en opérant comme ci-dessus, on n'observe, d'abord, aucune modification, mais si on laisse évaporer lentement, le mélange prend une très belle coloration vert clair ou vert-jaunâtre. Si l'on humecte le résidu, on voit reparaître la coloration bleu-foncé du réactif. La différence entre ces deux colorations est tout à fait frappante et est rendue plus manifeste encore si l'on fait concurremment un essai à blanc, sans cocaïne. Cette réaction permet de reconnaître la cocaïne en présence de la morphine.

4° Dans une capsule, on chauffe une petite pincée *d'acide arsénieux*, quelques gouttes de soude pour le dissoudre et un peu de sel de cocaïne ; on ajoute ensuite un fort excès d'acide sulfurique ; au bout de quelques heures, le liquide se colore en noir, et il se fait un précipité noirâtre pulvérulent d'arsenic métallique ; on observe quelquefois, sur le bord du liquide, un anneau grisâtre qui adhère fortement à la capsule. On peut activer la réaction en chauffant.

Ces trois dernières réactions reposent sur l'action réductrice de la cocaïne. C. F.

Emploi de la formaldéhyde comme réactif chimique. — M. GLUCKSMANN (*Pharmaceutische Post*, 1904, p. 413). — Suivant l'auteur, la formaldéhyde permet d'identifier un certain nombre de substances, qui, après qu'elles sont additionnées d'HCl et de formol, donnent, à l'ébullition, soit une coloration, soit un précipité, soit les deux phénomènes réunis.

Avec le phénol, on observe un précipité blanc ; avec l'acide pyrogallique, coloration rouge-violet et précipité de même couleur ; avec le tannin, précipité jaunâtre ; avec le naphtol β, coloration rougeâtre ; avec le naphtol α, précipité blanc ; avec la résorcine, précipité rouge-violet ; avec l'hydroquinone, précipité blanc ; avec la pyrocatéchine, précipité violet sale.

L'auteur n'a observé aucune réaction appréciable avec les alcaloïdes sur lesquels il a opéré.

Dosage volumétrique des sucres. — M. ROSENTHALER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1904, nº 5). — Lorsqu'on chauffe les sucres avec la liqueur de Fehling, ils s'oxydent et il se forme des dérivés acides qui saturent en partie l'alcalinité de la liqueur. L'auteur se base sur cette réaction pour proposer de doser le sucre en déterminant l'alcalinité de la liqueur cupro-potassique avant et après la réduction du sucre. Une molécule de glucose et de lévulose donne 8 équivalents d'acides ; 1 cc. d'acide normal correspond à 0,0255 de dextrose ou de lévulose anhydre.

M. Rosenthaler se sert, pour le dosage en question, d'une liqueur de Fehling spéciale dont voici la composition :

Sulfate de cuivre cristallisé	17 gr. 50
Glycérine.	75 —
Citrate de soude.	125 —
Lessive de soude à 15 p. 100.	100 —
Eau distillée.	1 litre

Cette liqueur possède, sur celles qui sont ordinairement employées et qui contiennent des tartrates, l'avantage de ne pas donner de précipité d'oxydule de cuivre lorsqu'elle est additionnée d'acide. Pour la titrer, on en prend 30 à 40 cc., qu'on dilue avec 150 cc. d'eau ; on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, puis un léger excès de SO^4H^2 ou d'HCl ; on chauffe à l'ébullition pendant dix minutes, puis on ajoute de la solution normale de soude jusqu'à coloration rouge.

Pour fixer le rapport du sucre à la liqueur acide normale, on opère sur 5 cc. de solution sucrée à 1 p. 100 ; on ajoute 30 cc. de liqueur cuprique et 20 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant 5 minutes ; on filtre pour séparer l'oxydule de cuivre ; on lave celui-ci sur le filtre avec 150 cc. d'eau, et le filtratum est titré comme ci-dessus.

La proportion du sucre contenu dans le mélange à titrer doit être environ de 0 gr. 05 pour l'essai, de façon que, dans les 30 cc. de liqueur cuprique, il y ait un excès de réactif.

Recherche du sang. — M. UTZ (*Chemiker Zeitung*, 1903, p. 1151). — L'auteur emploie une solution de phénolphtaléine alcaline, décolorée par la poudre de zinc. Ce liquide a déjà été utilisé pour rechercher les oxydases.

Une petite quantité de la substance sur laquelle on soupçonne la présence du sang est mélangée avec 0 cc. 5 ou 1 cc. de solution alcaline décolorée de phénolphtaléine ; on laisse en contact pendant quelques minutes, et l'on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution à 0 1 p. 100 d'eau oxygénée ; s'il y a du sang, une coloration rose se manifeste aussitôt. Comme moyen de contrôle, on peut répéter l'expérience avec une autre portion de l'étoffe ou de la substance non tachée ; même avec un grand excès d'eau oxygénée, le réactif ne donne pas de coloration. On doit éviter de chauffer la solution. Les taches sur le fer sont grattées ; la poudre est traitée pendant quelques minutes à la température ordinaire par 1 ou 2 cc. de réactif ; la liqueur est filtrée rapidement sur un très petit filtre, puis additionnée d'eau oxygénée.

Cette réaction serait, d'après l'auteur, plus recommandable que celles de Van Deen et de Rossel. C. F.

Dosage de la morphine dans l'opium. — P. L. ASLANOGLOU (*Chemical News*, 1903, p. 286). — Dans ce procédé, la morphine est extraite de l'opium au moyen de l'eau ; l'alcaloïde est précipité de l'extrait aqueux, lavé avec l'éther, séché et pesé. 10 gr. d'opium sont épuisés à plusieurs reprises par 250 cc. d'eau chaque fois ; les liquides réunis sont filtrés et évaporés ; le résidu est repris par 75 cc. d'eau ; on filtre et on lave le filtre de manière à obtenir un volume de 100 cc. ; on ajoute 30 cc. d'alcool à 94°, et l'on agite pendant 30 minutes ; on ajoute alors 4 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100, et le mélange est abandonné au repos pendant 12 heures ; au bout de ce temps, on recueille le précipité sur un filtre taré ; on lave avec 50 cc. d'eau ; on égoutte, puis on sèche incomplètement à 60 degrés ; le filtre contenant la morphine est lavé avec l'éther et finalement séché à 75 degrés, puis pesé ; on ajoute 0 g. 1012 au poids de morphine trouvé dans 10 gr. d'opium, pour compenser la quantité d'alcaloïde dissoute dans l'eau et les liquides de lavage.

H. C.

Dosage de l'eau dans le pain. — M. A. PAGNIELLO (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1904, p. 309). — Pour obtenir un résultat certain dans ce dosage, il faut opérer de la façon suivante :

peser le pain entier ; séparer la mie de la croûte et peser ; prélever de 50 à 100 gr. de chacune des deux parties du pain et y doser l'eau séparément, par dessiccation à l'étuve à 105-110 degrés, pendant sept heures ; calculer l'humidité totale, en tenant compte du rapport entre le poids de la croûte et celui de la mie.

Exemple :

Pain entier : 1 kilo 385.
Croûte : 345.2 ; Mie : 1039.8.
Rapport 1 : 3.01 = 0.332.

Eau dosée :

Croûte	64.609
Mie.	500.471
Total. . . .	565.08

Eau pour 100 = 40.800. A. D.

Détermination des albuminoïdes et de quelques autres combinaisons azotées dans les plantes — M.N. NEDOKUTSCHAJEW. — L'auteur s'est proposé de vérifier les observations publiées par B. Lasczynski relativement aux résultats donnés par le procédé Stutzer ; ce procédé ne permettrait pas de doser les albumoses. Le procédé recommandé par Lasczynski consiste à séparer les albuminoïdes des albumoses par un chauffage sous pression de 1 atm. 1/2 (environ 112 degrés) et à doser les albumoses dans le filtratum, en saturant par le sulfate de zinc. L'auteur a constaté qu'en effet, les graines de céréales vertes et mûres contiennent des corps albuminoïdes solubles dans l'eau, dont la coagulation n'est obtenue que par le chauffage sous la pression indiquée, sans qu'il y ait lieu de craindre la décomposition de ces substances. En dosant ainsi les albuminoïdes, puis les albumoses, par saturation de leur solution à l'aide du sulfate de zinc, on arrive à un résultat global sensiblement supérieur à celui que donne le procédé de Stutzer ; cela est dû à la précipitation incomplète des albumoses par l'hydrate de cuivre.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de physico-chimie, par M. Emm. Pozzi-Escot, 1 vol. de 627 pages (Ch. Bérenger, éditeur, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix du vol. relié : 20 francs. — Depuis quelques années, le domaine de la chimie s'est considérablement agrandi ; l'étude des données physiques a été la base de théories nouvelles des actions chimiques et de lois générales qui présentent un intérêt considérable. M. Pozzi-Escot s'est proposé, dans ce livre, de donner une

vue d'ensemble sur cette chimie nouvelle, qu'il appelle la physico-chimie.

Voici quel est le plan de cet ouvrage :

Le chapitre I est consacré à l'étude des unités de mesure du système C. G. S.

Le chapitre II expose les lois fondamentales de la chimie ; ce sont les lois classiques que nul chimiste n'ignore.

Le chapitre III traite des propriétés et des lois générales des corps à l'état gazeux : lois de Mariotte, de Gay-Lussac, de Joule, théorie cinétique des gaz, etc.

Le chapitre IV traite des chaleurs spécifiques.

Le chapitre V est relatif à la classification des éléments : loi de Mendeleeff, hypothèse de Schutzenberger, classification de Lothar-Meyer et de Mendeleeff.

Dans le chapitre VI, il est question des propriétés générales des liquides : solution, diffusion moléculaire, pression osmotique, congélation, cryoscopie, tension de vapeur des solutions, tonométrie, etc.

Le chapitre VII est consacré à la détermination des poids moléculaires, méthode chimique, méthode d'Avogadro, détermination par la pression osmotique, par la tonométrie et l'ébullioscopie, par la cryoscopie, par la méthode de Ramsay et Schield (énergie de surface).

Le chapitre VIII traite de la complexité moléculaire ; phénomènes de dissociation.

Le chapitre IX traite des phénomènes de dissolution, de fusion et de solidification des corps simples et des mélanges et des lois générales de la dissolution.

Le chapitre X est consacré aux propriétés générales de la matière à l'état solide (cristallographie et isomorphisme).

Le chapitre XI est relatif aux transformations termo-chimiques,

Le chapitre XII expose les radiations lumineuses et leurs propriétés chimiques et les théories modernes de la matière.

Le chapitre XIII est consacré à l'isométrie, à la doctrine stéréochimique, à la doctrine de la labilité.

Le chapitre XIV traite de l'influence de la composition et de la constitution sur les propriétés générales des corps.

Le chapitre XV traite des relations de la mécanique avec la chimie (équilibre des systèmes chimiques, études théoriques des réactions).

Le chapitre XVI est consacré aux phénomènes électrolytiques.

Le chapitre XVII traite des applications de la théorie des ions et des principes scientifiques de la chimie analytique.

Enfin, le XVIIIe et dernier chapitre est consacré à la théorie des phénomènes de fermentation.

Cette énumération montre l'intérêt que présente pour les chimistes l'ouvrage de M. Pozzi-Escot. Elle montre aussi que la tâche qu'il a entreprise était ardue, et nous le félicitons vivement d'avoir mené à bien cet intéressant travail.

X. R.

Tables pour l'analyse élémentaire des substances organiques, par le Dr Leo F. Guttmann (A. Hermann, éditeur, 6, rue de la Sorbonne, Paris). Prix : 3 francs. — Ces tables, qui donnent la teneur pour 100 en carbone et en hydrogène des substances

organiques, ont pour but de faciliter les calculs des analyses élémentaires. Ces tables, mises à l'essai dans un des principaux laboratoires d'Allemagne, ont donné d'excellents résultats ; leur emploi est préférable à celui des tables logarithmiques, qui introduisent un grand nombre de décimales inutiles. L'emploi de ces tables permet d'épargner du temps et du travail et d'éviter les erreurs de calcul.

Reproduction artificielle du rubis par fusion, par A. Verneuil, 1 brochure de 30 pages. — Dans ce mémoire, extrait des *Annales de chimie et de physique*, M. Verneuil décrit le procédé fort ingénieux qu'il a employé pour reproduire artificiellement les rubis. Les très belles recherches de M. Verneuil présentent un grand intérêt au point de vue théorique et au point de vue pratique, et les chimistes liront avec grand intérêt le mémoire que nous signalons.

Les produits biologiques médicinaux, par P. Byla, 1 vol. de 284 pages (Rousset, éditeur, 1, rue Casimir Delavigne, Paris). L'auteur étudie dans l'ordre suivant les produits biologiques qui sont le plus communément employés : 1° les ferments solubles ou enzymes ; 2° les albuminoïdes et leurs dérivés artificiels ; 3° les substances diverses, hydrocarbonées, phosphorées, etc. ; 4° les agents opothérapiques.

Il étudie chacun de ces produits au point de vue du mécanisme de leur action, de leurs propriétés et caractères, de leur préparation, des méthodes d'analyse et de dosage les plus pratiques et les plus sûres, enfin de leurs applications thérapeutiques.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

Sur la demande de M. le secrétaire de l'Association des anciens élèves de l'Institut de chimie appliquée, nous informons les industriels qu'ils peuvent aussi demander des chimistes en s'adressant à lui, 3, rue Michelet, Paris (6e).

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD & Cie.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1904.

TABLE DES AUTEURS

LAVAL. — IMRRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

